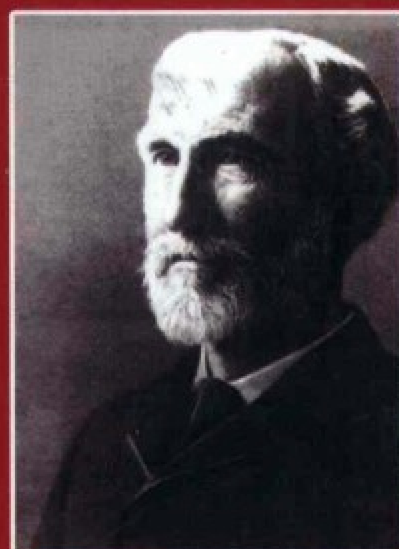
Statistical Mechanics



统计力学

沈惠川 著

平衡态统计力学基础

统计力学的Euler描述

统计系综中的配分函数及其应用

相变理论和临界现象

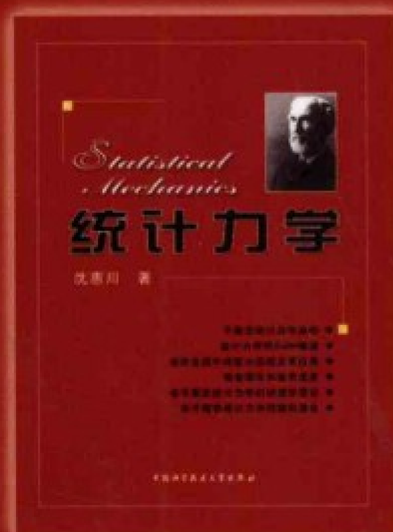
非平衡态统计力学的动理学理论

非平衡态统计力学的随机理论

中国科学技术大学出版社

经典力学





统计力学

定价: 56.00 元


ISBN 978-7-312-02820-5

选题编辑／张春瑾
责任编辑／孔庆勇
封面设计／刘俊霞

统计力学

Statistical Mechanics

沈惠川 著



中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书以Gibbs的系综理论为纲，全面论述了经典统计力学和现代统计力学的各个方面. 全书分上部"平衡态统计力学"和下部"非平衡态统计力学"两部分. 上部包括：第1章"平衡态统计力学基础"；第2章"统计力学的Euler描述：系综理论"；第3章"统计系综中的配分函数及其应用"；第4章"相变理论和临界现象"；下部包括：第5章"非平衡态统计力学的动理学理论"；第6章"非平衡态统计力学的随机理论：Brown运动". 另有附录A"平衡态Maxwell-Boltzmann统计"和附录B"平衡态Boltzmann统计中的常用积分". 本书中有一些新的结果，例如"平衡态统计力学"中关于一般气体的配分函数和"非平衡态统计力学"中关于Boltzmann-Gibbs方程及其精确解的叙述.

本书可作为理工科大学物理学专业及相关专业本科、研究生的教材和进一步深造的读物，也可作为研究人员的参考书.

图书在版编目(CIP)数据

统计力学/沈惠川著. —合肥：中国科学技术大学出版社，2011. 6
ISBN 978-7-312-02820-5

Ⅰ. 统…　Ⅱ. 沈…　Ⅲ. 统计力学—高等学校—教材　Ⅳ. O414. 2

中国版本图书馆CIP数据核字（2011）第091736号

出版　中国科学技术大学出版社
地址：安徽省合肥市金寨路96号，230026
网址：http://press. ustc. edu. cn
印刷　合肥义兴印务有限责任公司
发行　中国科学技术大学出版社
经销　全国新华书店
开本　710 mm×960 mm　1/16
印张　33
插页　1
字数　720千
版次　2011年6月第1版
印次　2011年6月第1次印刷
定价　56.00元

吴大猷先生论统计力学

（代序）

惠川先生：

昨接七月廿日来函及大作《Vlasov 方程的精确解》. 两三个月前，我在班上讲了一次 Vlasov 方程和 Landau 阻尼.

Landau 阻尼是根据线性化 Vlasov 方程得来的.

现在已有 Vlasov 方程之精确解，我想知道如从 Vlasov 方程之精确解出发，作类似 Landau 的研究，Landau 阻尼会改变吗? 我以为这是颇有意思的问题. 你有兴趣吗?（Landau 阻尼原文如不易得，可由我的书《Kinetic Equations of Gases and Plasmas》看到. 我以为写得尚清楚.）

（1996 年 7 月）

关于 Landau 阻尼问题，我建议，为简单起见，先将 Vlasov 方程之外来电磁场取去. 因 Landau 阻尼主要乃是电荷（电子，或离子）之"粒子运动"能量与"波动"之交互作用（转变，或转移）. 宜先将外来电磁场分开.

（1996 年 8 月 23 日）

关于 Landau 阻尼问题.

Landau 原文，多是数学而物理意义并不清楚（至少对我是如此）. 按一些人的解释（包括我那《Kinetic Equations of Gases and Plasmas》书中（p. 154）），这阻尼是代表波动之能量与粒子运动之交换(?). 大概意思是略如普通气体中由分子的直接（质量）运动转变为分子热运动. 但我们务要记着：在气体中，这种交互，是由于黏性！而这黏性是使流体力学方程变成不可逆的！但 Vlasov 方程是一个可逆方程. Landau 引入一 Landau 变换，将负的时间方向根本排除了，故只有正的时间方向！这并不能说物理上是一个不可逆系统！

如你同意我这点，则请细想一下，Pines 等对 Landau 阻尼的解释 *. 因为由一个

* 指 D. Pines 和 D. Böhm 在《物理评论》上发表的文章，1952：85，338.

原来是一个可逆的方程式,不加入物理的因素,不可能得一个不可逆的结果.

在 Bogoliubov 的理论,从原来的可逆方程式,他引入初始条件的条件(对于关联在 $t=0$ 或 $t\to-\infty$时的假设情形),由此他得到 $t\to+\infty$的情形.但 Landau 用的是 Laplace 变换,硬把 $t<0$ 部分排出理论之外!

我从开始便对 Landau 阻尼有疑问. Vlasov 方程是可逆的,如何得一不可逆的阻尼,是何意义?我觉得 Landau 变换是一个变戏法中的掩眼法.

(1996 年 9 月 10 日)

回到可逆方程式的问题.

这问题在我的《Kinetic Equations of Gases and Plasmas》中,似讲得很清楚. Boltzmann 方程式中的 $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$ 项,根本不能由力学得来;所谓"Stosszahlansatz"(碰撞假设)系不可逆性的来源!由 Liouville 方程式,可导得 B-B-G-K-Y 系方程式,这些方程式是完全可逆的!如果由 B-B-G-K-Y 系获得 Boltzmann 方程式,则须引入另外的条件,如"开始条件"(和一些"近似")!

电磁方程式之可逆性,应从 Maxwell 方程式(未引入($\boldsymbol{A}$,φ)势之前)看.有人为超前势、推迟势似乎提出些问题,我认为这是初始条件的问题,没有时间反转可逆的困难.

Vlasov 方程式是 B-B-G-K-Y 系的最低近似,是可逆的;如不引入另一条件,则无法分别($+t$)与($-t$)的情形. Landau 的解是用了 Laplace 变换,自然只有($+t$)的方向,没有($-t$)的方向;因作了此变换后,根本不能问 $t<0$ 的问题了.

(1996 年 9 月 30 日)

另有一问题,我怀疑有些书* 对"不可逆过程"讲得不十分正确.在热力学中,所谓"不可逆",是因为第二定律的限制.换言之,"第二定律"和"不可逆"是密切相关的.这要点,我觉得很少书着重它!我当然几十年来很少看教科书了;偶然遇见一本书,便翻开一二点,查看一下而已.

(1996 年 10 月 9 日)

吴大猷

---

* 热力学方面的教科书——作者注

前　言

在本书代序中吴大猷先生所提到的拙作《Vlasov 方程的精确解》发表于 1996 年. 在 20 世纪 70 年代之前,关于"Vlasov 方程的精确解"尚无一例,后来才逐渐多了起来. 由于 Vlasov 方程的物理背景涉及核爆炸,因而有些人将其称为"国防方程"之一,重要性由此可见(其实"核爆炸"与量子力学 Schrödinger 方程没有什么太大的关系). 我的那篇文章无非是架起了"Vlasov 方程的精确解"和"流体动力学方程组的精确解"之间的一座桥梁,至于解的具体形式则是一个也没有写. 当我将文章寄给吴大猷先生之后,引发了吴先生关于"Landau 阻尼"以及"不可逆性来自何处"的议论. 我那时正聚精会神于其他问题,而且对论及的"Landau 阻尼"也不甚了解甚至"甚不了解",于是就将这一研究课题给耽误了.

吴大猷先生对 Landau 的批评("多是数学而物理意义并不清楚(至少对我是如此)")所言及的,或者说 Landau 行事作风方面的缺点,实际上是众所周知的. Landau 喜欢以自己的理解来撰文著书,而不太顾及别人的感受和科学上的严格性(当然其中也不乏真知灼见). 一个确实的和典型的事例是:在以 Landau 冠名的两本《统计物理学》和以他的学生 Lifshitz 冠名的《物理动理学》这三本涉及统计力学的教科书中,只是在第一本《统计物理学 I》一书的两个很不起眼的小注解中提到"系综"这一关键词. 当代物理学家都知晓,离开"系综"的统计力学是原始的、幼稚的、无所作为的、没有前途的,甚至是毫无意义的、自相矛盾的、行不通的. 显然,Landau 起码是不喜欢"系综"这个词的(他用的词是"系统",而将系综理论中的"系统"称为"子系统"),尽管在这三本涉及统计力学的教科书中所使用的方法不可避免地仍然是"系综的". 究其原因,愚以为这与他在量子力学基础理论方面的"Copenhagen 学派"立场有关(可参阅他的《量子力学》一书).

与 Landau 观点相近甚至走得更远的物理学家还有 Pauli 和 von Laue. 前者在量子力学基础理论方面也属于"Copenhagen 学派",这样说倒也罢了;后者站在反对"Copenhagen 学派"的立场这样说就有点匪夷所思了. 这些物理学家尽管在实际科学活动中能够熟练地应用"系综理论"中的一些方法,但是在谈到他们的感受时就对 Gibbs 的理论不在状态了.

"不愿放弃企图编造物质(分子)结构的过分要求"的物理学家在统计力学中喜欢用"Lagrange 描述"(例如在"Maxwell-Boltzmann 统计"、"Darwin-Fowler 统计"

和分子运动论中那样)，而"系综"观点则是"Euler 描述"的. 在通常的统计力学教科书中，除了"Lagrange 描述"和"Euler 描述"这两种立场外，还有"平衡态"和"非平衡态"，"经典"和"量子"，"非相对论"和"相对论"三对各两种统计力学体系. 在"Lagrange 描述"中有"Maxwell-Boltzmann"和"Darwin-Fowler"两种"分布"；在"Euler 描述"的"Gibbs 统计"中有"微正则"、"正则"和"巨正则"三种"系综"；除此之外，在通常的统计力学教科书中的数学处理方面也经常随心所欲，一会儿是"求和"，一会儿又是"积分"，"求和"前说不清楚根据，"积分"时说不明白理由；真正是"千头万绪"，剪不断、理还乱！因而，要想写好一本统计力学教科书的难度可想而知！写得不好，确实会"乱七八糟"、"一团乱麻"，就像某些学生所反映的.（已故量子物理学家洪定国教授亦曾对我说过他"最不喜欢上统计力学课"，的确是：做人难，做老师更难!）统计力学的核心问题是怎样解释"熵"，现在倒好，一些统计力学教科书自己倒成了"熵极大"!

统计力学教科书为何"一团乱麻"、"熵极大"？原因之一就是对物理学素材组织得不尽合理. Landau 本人和 Lifshitz 就曾承认："时常碰到这样一种见解：认为统计物理学是理论物理学中最没有根据的一个部门（就其基本原理来说）——这种见解是我们所不同意的. 我们相信这些困难是人为造成的，因为问题常常陈述得不够合理."一本书要"写得好"，一是要有"学术特色"，二是要"组织得出色"（当然除此之外还必须有语言文学方面的"漂亮"功底）. 不仅包括文艺小说在内的文史哲书籍必须如此，而且自然科学的教科书也必须如此，"熵极大"的统计力学教科书更须如此.

一些统计力学教科书写得"一团乱麻"、"熵极大"当然也有其"走向反面"的"好处"，那就是为后来者提供了一个发挥其（组织文章）才能和想象力的平台. 正是出于这一原因，使我产生了再写一本《统计力学》的冲动.

怎样才能让"熵"取极小？学过高等数学或经典力学的人都知道：只要使用"Lagrange 未定乘数法"便可. 因此，要想写成一本"较好"的《统计力学》，就必须抓住"主要矛盾"."主要矛盾"就是"Lagrange 未定乘数法"中的"约束条件". 统计力学中的"主要矛盾"就是"系综理论"，平衡态统计力学中的"主要矛盾"还要加上"配分函数"."系综理论"是统计力学的根本和逻辑依据，没有"系综理论"的统计力学将一事无成（充其量只能计算初等的、毫无实际意义的"单原子分子理想气体"）. 平衡态统计力学中的"配分函数"就相当于量子力学中的"波函数". 量子力学中的"波函数"是力学量的"生成函数"，平衡态统计力学中的"配分函数"则是热力学量的"生成函数". 上部平衡态统计力学的主要研究方向就是计算形形色色的"配分函数".

原则上讲，凡经典力学中经由 Lagrangian 得到的 Hamiltonian，都有其对应的（正则系综）"配分函数"，计算方法则是高等数学中的"Laplace 变换". 对各式各样的力学问题，这种 Hamiltonian 多如牛毛，按理说，其对应的（正则系综）"配分函数"亦应多如牛毛：因为原子之间的"约束关系"千变万化、任何情况都有可能出现. 对于复

杂的 Hamiltonian,其“Laplace 变换”的计算将变得十分困难.于是,通常的处理方法是先将 Hamiltonian 化为“简正形式”(例如 Debye 对“线弹性力学”的处理),然后再进行计算,这相当于在“运动微分方程”中采取了某种“线性近似”.“简正形式”Hamiltonian 的数目将会减少许多,其对应的(正则系综)“配分函数”的数目因而也减少许多.

正则系综的“配分函数”是最基本的:微正则系综的“配分函数”可以通过“逆 Laplace 变换”由正则系综“配分函数”得到,而巨正则系综的“配分函数”的对数与正则系综的“配分函数”之间以一个简单的计算公式相联系.因此,在平衡态统计力学中强调以“微正则”、“正则”和“巨正则”三种“系综”为主要分类完全没有必要.

在平衡态统计力学中强调以“经典”和“量子”(包括“Bose 统计”和“Fermi 统计”)为主要分类也同样完全没有必要.物理学问题会自然显示其“经典”属性或“量子”属性,退一步说,如果“经典”的“Boltzmann 统计”解决不了此问题,或者其结果与实验相比较有差异,则完全可以改用“量子”的“Bose 统计”或“Fermi 统计”来重新计算.这只不过是举手之劳,没有什么大不了的.当然,在计算“量子”问题的“配分函数”时,“基本上”只能用“求和”(“Laplace 变换”失灵!)而不能用“积分”,因为“量子能级”是不连续的.此外,在“量子”的“Bose 统计”或“Fermi 统计”中,“统计权重”可以通过“等比级数”的求和公式最后被归化为若干“经典”的“Boltzmann 统计”“统计权重”的和式.从而在计算“量子”的“Bose 统计”或“Fermi 统计”的“配分函数”时,可以充分利用“经典”的“Boltzmann 统计”的“配分函数”.换言之,在平衡态统计力学中,将“经典”和“量子”作为二级分类即可.

“非相对论”和“相对论”,对任何物理学理论都是绝对重要的,然而,由于“系综”中的系统之间存在“非局域”的“隐关联”,因而统计力学不可能达到“彻底”的相对论.所谓“相对论统计力学”实际上只是形式上的,而且,涉及转动、振动、非理想气体、相变和临界现象之类的物理学问题,都不可能是相对论的.因此,在统计力学中,相对论问题的数量不是太多,其在平衡态统计力学中所对应的“配分函数”也比较少.然而,利用所谓“一般气体”(即系统的 Hamiltonian 与其广义动量呈任意“次方”的关系,而空间的“维数”也是任意的那种气体)的“配分函数”,可以证明诸如“能量均分定理”、“比热比”、“状态方程与内能之间关系”以及“光子气体”的“Stefan-Boltzmann 定律”等统计力学计算公式中貌似没有什么意义的“系数”或“次方”,其实都与空间的“维数”和热运动粒子是否是“相对论的”有关.这是统计力学中一个十分美妙的结果!也就是所谓的“普适类”.在与实验数据对比后,它不但证明了现实的世界的的确确是三维的,而且证明了“相对论”是完完全全正确的!任何认为现实世界不是三维(高于三维或低于三维)的理论,任何“反相对论”的言论,都必须接受这一统计力学结果的检验!

“一般气体”“配分函数”的求得,以及由此得到的奇妙的“普适类”结果,是本书

一大特色.

在本书第3章末了处讨论了非理想气体,在第4章讨论了"相变"和临界现象.这两部分内容属于近代统计力学所研究的课题,其中"二维 Ising 模型"的精确解更是统计力学皇冠上一颗灿烂的明珠,理所当然必须进行充分的介绍.但正由于这些内容属于近代统计力学所研究的课题,计算复杂,方向不明,因而目前不太可能有可提升的物理学内涵,尤其是关于临界现象的研究更是不得要领.在非理想气体和"相变"问题中,由相互作用势能产生的"配分函数"被称为"位形积分".相互作用势能的表达式都是经过近似处理的,只是反映了相互作用势能中"矛盾的主要方面",其对应的"位形积分"肯定是不精确的.然而,即使是对于这种只反映相互作用势能中"矛盾的主要方面"因而是不太精确的"位形积分",其计算也是相当繁复的.Mayer 夫妇的"集团展开法"和"二维 Ising 模型"的 Onsager 解就是两个典型."Onsager 解"中有一个关键步骤是将矩阵"对角化",这种"对角化"步骤与将问题的 Hamiltonian 化为"简正形式"的意思差不多.

下部"非平衡态统计力学"分为"动理学理论"和"随机理论"两章.本书的第二大特色就是对 Boltzmann 方程的改造和求解.传统 Boltzmann 方程等号右边的"碰撞项"(见吴大猷先生在"代序"中所说)完全出自"Lagrange 描述"的"气体分子运动论",而并非出自"Euler 描述"的"系综理论统计力学".这充分说明了传统 Boltzmann 方程首先在逻辑上就有矛盾,而且不符合 Einstein 的"逻辑简单性"原则.改变传统 Boltzmann 方程的原始推导方式而用系综理论,可以得到所谓的"Boltzmann-Gibbs 方程".巧的是,"Boltzmann-Gibbs 方程"的精确解与量子力学中的"立方非线性 Schrödinger 方程"的精确解有某种相仿之处.对这两种精确解进行分析对比,便可以判断出吴大猷先生所说的"不可逆性"来自何处.值得注意的是,由"Boltzmann-Gibbs 方程"得到的推论,与由传统 Boltzmann 方程得到的推论是完全相同的.而且即使从保守的立场来看,"Boltzmann-Gibbs 方程"仍可以被视为传统 Boltzmann 方程的一种特殊情况.

"非平衡态统计力学"是统计力学近年来蓬勃发展的领域(有关的学术论文数目占全部统计力学学术论文数的三分之二),其中有许多值得侦查的线索和值得研究的课题.然而正由于这种"侦查"和"研究"还远没有取得漂亮的、值得总结的阶段性成果,因而在"非平衡态统计力学"的"动理学理论"和"随机理论"两章中眼下只得采取"有所为,有所不为"的态度,仅对我自己所感兴趣的问题进行阐述而未敢面面俱到.更深入的课题,读者可以继续钻研.

统计力学教科书目前流行的格式或结构,起始于1928年的 Fowler,1938年的 Tolman 和 Landau,以及1946年的 Mayer 夫妇.这种流行的格式或结构,以统计力学的应用为主线,辅以"经典"和"量子"的分类,但背离了1902年 Gibbs 以基本原理为主线的初衷.这种流行的格式或结构使人容易将书写得"一团乱麻"、"熵极大"!

有些统计力学教科书的作者始终不明白，著书的目的为的是传道、授业、解惑、减"熵"，而不是为了摆摊、摆谱或者摆弄、炫耀自己的一得之见.他们在有意无意之间、在潜意识下意识之间，将问题搞复杂了，将"熵"搞大了！

在这方面，其实写得较为成功的、口碑较好的榜样是某些量子力学教科书，这些书值得借鉴、参照和模仿.

对于统计力学教科书来说，"应用"是其赖以存在和发展的根本和基础.马上庚先生，在他著名的《统计力学》一书中说："统计力学是理论物理的一部门.它最出色之处，是它的应用.应用范围包括物理、天文、化学、材料，以至于生物学.它是一个非常方便的工具，使我们能把物质的分子结构性质和大尺度的热力、电磁等性质连接起来.统计力学的应用大致可分为'初等'和'高等'.初等部分大致是'理想气体'，包括量子理想气体.凡是粒子间交互作用不重要的情形，如自由电子模型，都包括了.其应用已非常广泛.高等部分是对交互作用的谈论，应用在交互作用很重要的情况，如变态现象.高等部分自然是困难得多."马上庚先生这里所说的"交互作用"即是"相互作用"，"变态"即是"相变".马上庚先生还说："高等统计力学是在固态物理兴起之后的产物.""大多数的应用，都是应固态物理之用.原因是固态物理现象繁多，实验方法突飞猛进，而所观测的物质，仍不似生物物体之复杂，由此理论的分析还大致可以配合.许多新的观念，都是从固态物理得来."（近几十年来，统计力学的应用又从固体物理学延伸至凝聚态物理学，甚至粒子物理学和天体物理学，以至于有人说："现在的物理学已是统计力学的一统天下."）由马上庚先生的这番话可以听出：统计力学离不开其"应用"，"应用"多当然是好事情，但是若以"应用"为主线撰写统计力学教科书，一版一版加厚势必没完没了，越来越臃肿不堪！

而且，有些所谓"应用"，本身就存在许多说不清、道不明的问题，例如"负温度"的概念！不少人皆认为，"负温度"的概念较之"Loshimidt 可逆佯谬"和"Zermelo 循环佯谬"，更加诡异，更加怪力乱神.

"适当减肥"，是撰写统计力学教科书的基本路线必须改弦易辙的又一个原因."瘦身"的目标即是抓住统计力学的"主要矛盾"，以"系综理论"暨"配分函数"为纲，而将其"应用"实例尽可能浓缩至最简篇幅.其实，量子力学教科书中也有许多近代的、新的"应用"（当然其"诠释"是否合理另当别论），然而这些教科书的"扮相"却可以做得相当"苗条".

此外，对马上庚先生为其《统计力学》所写的"序"中的某些话，我亦深有同感（当然马先生关于系综理论的认识是有些糊涂的）.马先生说："今天的统计力学，已分科太细，应用太广.读者不可能读一两本教科书而成专家.教本的目的，只是帮忙读者打稳基础，把一些基本概念弄清楚，学一两手简单的'招术'，以免以后自闯门路时吃亏.目前市上教本甚多，不乏经典之作，但在观念上，题材上，已略嫌陈旧.新书多偏于专门.时人多急于研究，少致力于教本.再者新知累积太快，写一本长久性的教本，

已是绝顶困难的事.此书是一本简短的书,供一时之需.希望对今天的读者有所助益."马先生对统计力学中一些基本问题的质疑精神,也很值得"时人"学习.

我自1987年起就开始研究传统Boltzmann方程,并发表了一篇当时认为不错现在觉得比较幼稚的论文.几年后(1991年),复旦大学王福山教授(已故)曾建议我凭此文去参加全国统计物理学年会,并寄来一本由复旦大学苏汝铿教授编著的《统计物理学》教科书.王福山教授与我谈论得最多的当然是Heisenberg和量子力学(因为他是Heisenberg的学生),但有时候也旁及其他.在拜识吴大猷先生之前,王福山教授对我的帮助和鼓励最多.自1989年7月始,王福山教授给我来过68封信.

除了传统Boltzmann方程之外,我还研究过"Vlasov方程的精确解".实际上,关于"Vlasov方程的精确解",我曾经写过两三篇文章,在这之前的一两篇也比较幼稚.做过科学研究的人都知道这种幼稚是难免的,每一篇文章背后都有遗憾的一面,若干年后才能对自己工作的成败得失有一个比较客观的评价.至于Vlasov方程的具体形式和有关细节,最初我全是从吴大猷先生的书上看来的.

更早一些,我曾发表过几篇有关流体动力学方面的论文,小有成果但无大的建树,后来猛然发现,流体动力学与统计力学之间有着千丝万缕的联系,这就印证了我的同事的一种说法:统计力学是一个大口袋,可以将除经典力学、电动力学(除"相对论"外,电动力学的主要内容就如在我的《经典力学》附录B中所陈述的,其余部分都是有关它的应用和它与其他学科之间的交叉组合)、量子力学之外的全部学问装进去!于是,在量子力学基础理论之外,我便名正言顺地开始以钻研"统计力学"这个"大口袋"为业,在这个"大口袋"中捣腾.此次著书,便是总结.

除了在"统计力学"这个"大口袋"中连续捣腾多年的"各态历经"学术研究外,著书的另一个人背景是在中国科学技术大学主讲"热力学和统计力学"课程的教学经历.与已故量子物理学家、湖南师范大学的洪定国教授不同,我对主讲"热力学和统计力学"这门课兴趣盎然且热衷于此进而乐此不疲.原因之一是企望在其中找到可供研究的理论课题,原因之二是试图查明统计力学与量子力学之间的理论联系及演化脉络.我与郑久仁教授两人曾连续五年为中国科学技术大学研究生院,中国科学院研究生院,中国科学院若干个地方研究所招收硕士研究生编写"热力学"和"统计力学"方面的试卷.

在统计力学的天空,闪烁着不少华裔物理学家星宿.华裔物理学家在相对论和量子力学基础理论方面基本上没有值得夸耀的成就(这可能与华裔物理学家的思想方法有关),然而他们在统计力学方面却建立了许多可歌可颂的丰功伟绩.统计力学是极为适合华裔物理学家工作和耕耘的领地.本书的"参考文献"中,记录着他们的每一项功勋,哪怕是点点滴滴.

为了便于使用,本书编制了不少表格,以备查阅、研究之需.一本以"统计"为标题的书,没有大量的表格简直是不可思议的.但是,本书是《统计力学》而不是《统计

学》,其中的表格当然以公式为主,而不是以数据为主.

在本书的"附录"中,是"Maxwell-Boltzmann 统计".受篇幅限制,有关"热力学"和"流体力学"等内容已删除,而热力学习题等将移入《统计力学题谱》一书.同样,由于受篇幅限制的原因,本书中部分例题已被改为习题(例如第 2 章的前 25 题和第 3 章的前 41 题).但从教学角度考虑,这些习题仍可作为讲课例题来使用.

为了避免陷入量子力学诠释之争的漩涡,本书略去了以"von Neumann 方程"为出发点的另一种"量子统计力学"(实际上此内容已步入了"量子场论")方面的有关内容.本来打算在"附录"中作一简单介绍,后来思忖再三还是放弃了.许多事物,"苗条"总比"臃肿"漂亮,当然也不能太"骨感".Fowler 在其《统计力学》(1936 年,第 2 版)的"前言"中说:"在写完第 1 版时,统计力学仍旧处于经典语言向量子力学语言转变时期,而且这种转变的许多特征当时还很模糊.其后,这种转变完成了,在原理上再也不存在任何含糊地方了."然而,Copenhagen 诠释在对"量子"的理解方面依然十分模糊和含糊,几十年来关于"诠释"方面的争论就是最好的旁证.

作者感谢已故吴大猷教授的谆谆教诲！感谢已故王福山教授的热心鼓励！

沈惠川

2010 年 8 月 15 日

于中国科学技术大学

(8 月 15 日是妈妈潘乐水老师的生日)



目　录

上部　平衡态统计力学

下部　非平衡态统计力学

表 格 目 录

总　论

使这门科学系统化，且在严谨的著作中说明它，并给它一种特殊名称的功劳应属于在抽象思维和理论研究方面最伟大的美国科学家、不久前逝世的 Yale 大学教授 J. W. Gibbs，他把这门学科叫做统计力学.

——L. Boltzmann：《论统计力学》

物理学史中有过多次这种战斗，表面上被打倒的理论多次复活：这可以回顾一下原子理论和 Maxwell-Boltzmann 气体运动论的命运. *

——L. de Broglie

物理学中有所谓“四大力学”：经典力学，电动力学，量子力学，统计力学.“四大力学”中，当前最具研究人气的是量子力学和统计力学，其中最有实用意义的是统计力学.

物理学家中，有 3 个最伟大的历史人物：Albert Einstein（1879～1955），Issac Newton（1642～1727），Ludwig Boltzmann（1844～1906）. Einstein 将“时空度规”与物体的“能量动量张量”联系起来，Newton 将“运动的变化”与“力”联系起来，而 Boltzmann 则将“微观状态的数目”与“宏观状态的熵”联系了起来.

统计力学是由 James Clark Maxwell（1831～1879），Boltzmann，Josiah Willard Gibbs（1839～1903）所谓“三巨头”创立的.“三巨头”都是统计力学的开山鼻祖，然而近代统计力学“系综理论”的“首创者”荣誉则属于 Gibbs 一人.

James Clark Maxwell，1831 年 6 月 13 日出生于英国苏格兰的爱丁堡. 在其 15 岁时就写出一篇关于绘制卵形曲线方法的论文，1857 年发表了一篇有关土星光环的论文. 他的科学成就涉及诸多领域（最重要的成就是被称为“神来之笔”的电磁场理论），其中有关统计力学方面的贡献是：“Maxwell 分子速度分布定律”的推导和应用（包括气体扩散、导热、黏滞），初级形式的“能量均分定理”以及“系综”的原始思想等. Maxwell 也是分子气体运动论的开创者，大约在 1860 年，他在“Illustration of Dynamical Theory of Gases”一文中就提出了对于气体的统一处理方案；他对理论中的几乎所有重要课题都作了不屈不挠的探索. Maxwell 是著名的“Maxwell 妖”的

---

* 引自 J. -P. Vigier：《Louis de Broglie：物理学家和思想家》.

提出者. Maxwell 在做学问时虚怀若谷:在研究电磁场理论时虚心求教于 M. Faraday(1791～1867),而在研究气体分子运动论时曾虚心求教于 Boltzmann. 实际上,在统计力学的草创时代,Maxwell 是 Boltzmann 和 Gibbs 的先驱. 1879 年 11 月 5 日,Maxwell 因患肠癌在剑桥去世.

Ludwig Boltzmann,1844 年 2 月 20 日出生于奥地利维也纳. 在其 40 年的科学生涯中,他主要致力于气体分子运动论的研究. 他将"Maxwell 分布"推广为"Maxwell-Boltzmann 分布",证明了初级形式的"能量均分定理",建立了"Boltzmann 积分微分方程",导出了黏滞系数、扩散系数、热传导率的表达式,引入了 H 函数以证明"H 定理"(以表示"非平衡态"的"熵");他还给出了熵和热力学几率之间的关系式(Boltzmann-Planck 公式),提出了热力学第二定律的统计诠释以及"遍历性假说"(或译为"各态历经假说",由 Ehrenfest 夫妇命名)和"系综"的原始思想. 尽管 Boltzmann 在气体分子运动论的研究中取得了巨大的成功和成绩,但在其思想中也是有不少错误认识的(例如奢望分子运动论能够解决描述分子的结构问题等等). Boltzmann 的写作风格是喜欢"冗长",连 Maxwell 都觉得"受不了". Boltzmann 是个悲剧人物:1906 年 9 月 5 日他在意大利 Triest 附近的 Duino 小镇旅馆中自杀.

Josiah Willard Gibbs,1839 年 2 月 11 日出生于美国康内狄格州纽黑文市. 1873 年他发表两篇论文,"流体热力学的图解方法"和"用平面图描述物质热力学性质的几何方法",1875～1878 年间他的论文"论复相物质的平衡"分两次发表. Maxwell 在 1875 年出版的《热的理论》一书中评价 Gibbs 的前两篇论文时说:"我们非常感谢美国教授 Gibbs,他提出了一种利用'平面图'来研究物质性质的十分方便的方法."在 1877 年出版的《不列颠百科全书》条目中,Maxwell 指出:"热力学图的应用已经很充分地被 Gibbs 指出来了."在其第 3 篇论文中,Gibbs 得到了现在被称为"Gibbs 相律"的一个重要关系式. Gibbs 一生淡泊名利、宁静致远,其大部分著作都发表在鲜为人知的《康内狄格科学院学报》上. 之后,Gibbs 开始从事统计力学方面的研究,1901 年《统计力学的基本原理》一书完稿,1902 年此书出版.《统计力学的基本原理》是"系综"解释统计力学的开山之作,以至于后来许多统计力学家说:"统计力学只是到了 Gibbs 的《统计力学的基本原理》,才算真正开始."美籍奥地利物理学家 A. E. Haas (1884～1941)在评价《统计力学的基本原理》一书时说:"这是一座屹立在 19 世纪与 20 世纪物理学分界线上的纪念碑."科学史专家 Carlo Cercignani 评论说:"Gibbs 简洁抽象的风格和不愿在行文中包括具体的例证和实验应用,使得他的文章非常难读."许多人都认为,Gibbs 是自 S. Carnot(1796～1832)和 R. E. Clausius(1822～1888)以来最伟大的热力学-统计力学家. Gibbs 1903 年 4 月 28 日在纽黑文市逝世.

统计力学与流体动力学相同,具有两种描述,即用于"Boltzmann 统计"和"Darwin-Fowler 统计"(C. G. Darwin,1887～1962; R. H. Fowler,1889～1944)的"Lagrange 描述"(J. L. Lagrange,1736～1813)和用于"Gibbs 统计"的"Euler 描述"

(L. Euler,1707～1783). 但是,与在流体动力学中不同的是,在统计力学中使用"Lagrange 描述"并非在任何情况下都是通行无阻的."Lagrange 描述"仅仅对"理想气体"适用,而在大多数"非理想气体"的情况下它是束手无策的. 此外,当物质结构具有量子特性时,"Boltzmann 统计"和"Darwin-Fowler 统计"不再适用,而"Gibbs 统计"依然有效,此时只要将"系统"的 Hamiltonian(W. R. Hamilton,1805～1865)改写为"量子算符"即可. 从这一意义上来说,"Lagrange 描述"的统计力学已经"过气"并被逐渐淘汰出局(它现在只具有课堂上作历史回忆的意义),目前能够一统天下的只剩下"Euler 描述"的统计力学,即系综理论的"Gibbs 统计".

与此同时,从"Gibbs 统计"对量子物质结构依然有效这一点可以判断得出,正确的量子力学必然是系综的,而不可能是"Copenhagen 学派"所认为的是"描述单个粒子"的那样一种理论体系.

统计力学的理论意义有三,一是提供了一种处理"多自由度"问题的方法,二是求得了一些物理问题的正确解答,三是可以与量子力学诠释进行对比从而加深对量子力学的理解.

统计力学的前期发展史与 Boltzmann 一生的坎坷经历相仿:"山穷水尽疑无路,柳暗花明又一村."直到 1902 年"Gibbs 统计"的出现,统计力学才算重新焕发青春. 所以,量子力学创始人之一(也是量子力学非主流学派的领袖)Louis de Broglie(1892～1987)曾说过:"物理学史中有过多次这种战斗,表面上被打倒的理论多次复活:这可以回顾一下原子理论和 Maxwell-Boltzmann 气体运动论的命运."

0.1 统计力学的理论意义

1. 统计力学与统计物理学

"统计力学"这一名词始于 J. W. Gibbs. Gibbs 时代的统计力学,强调对气体粒子(分子)运动的统计规律和统计方法的研究,而并不太注重物理内容和物理解释本身(杨振宁(1922～)说过:"在与实验不相符的情况下,他依然坚持他的理论的'合理基础'.").

"统计物理学"这一名词则可能是始于前苏联,其代表人物是 L. D. Landau(1908～1968). Landau 时期的统计物理学,强调研究物理内容和物理解释,而认为有关统计规律和统计方法的研究已经成熟并且是不言而喻的.

应该说,"统计力学"和"统计物理学"这两个名称是有明显区别的,但目前许多物理学家对这两个名称似乎是混用和不加区分的. 大略来说,西方的,或者老一点的物理学家,喜欢用"统计力学"这一名称. 而东方的,或者年轻一点的物理学家,喜欢

用“统计物理学”这一名称. 当然,任何事情都不会是绝对的.

H. A. Kramers(1894～1952)和 D. ter Haar 曾建议用“热统计学”(Thermo Statistics)的名称来代替“统计力学”. E. Schrödinger(1887～1961)和田长霖(1935～2002)则喜欢用“统计热力学”(Statistical Thermodynamics)来称呼“统计力学”. 更有甚者,L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz(1915～1985)则干脆将统计力学简称为“统计学”.

2. 统计力学的成功在于其应用

一般认为,统计力学比热力学更基本,“它深入到物体的内部”. 但不可否认的是,统计力学所强调的只可能是集体效应,而对物体内部的“单体”知之并不如它所宣称的那么多,甚至基本上对此问题仍是无能为力的. J. C. Maxwell 和 J. W. Gibbs 明智地认为,为了发展统计力学方法就必须放弃“统计力学能够了解粒子(分子)内部结构”这种奢侈或几近疯狂的企图. (类似地,量子力学 Copenhagen 学派冀希望“非相对论量子力学”“能够了解粒子(分子)内部结构”同样也是一种奢侈或几近疯狂的企图.)

于 1983 年 11 月英年早逝的美籍华裔物理学家马上庚(S. - K. Ma,1940～1983)先生在其名著《统计力学》(中文版:环华出版事业公司,台北,1982;英文版:World Scientific Pub Co Pte Ltd.,Singapore,1985)一书的“序”中说得很清楚:统计力学的“最出色之处,是它的应用. 应用范围包括物理、天文、化学、材料,以至于生物学. 它是一个非常方便的工具,使我们能把物质的分子结构性质和大尺度的热力、电磁等性质连接起来.”但是,统计力学也“是一门‘头重脚轻’的学问. 也就是说,虽有很多成功的应用,但对基本原理的了解却是很幼稚. 但一般教本,常把统计力学看成一门完美无缺的学问.”马上庚先生认为,统计力学“是以一些计算法则为中点,尔后向上讨论法则的应用,向下讨论它的根源……但追溯根源的材料,相形之下太少,更少有适用于教本者. 原因之一是多年应用的成功,使人对这计算法则有了很强的信心. 虽然对它的来源不清楚,只要会用它,也就不管清不清楚了.”“还有一个原因是对根源的不了解……这种看法并无可厚非. 糟的是,许多教本为了对学生有个交代,搞一些似通非通的花言巧语,企图把这些法则说成一个已成立的定律. 学生不懂,反正没关系,只要到时会用法则代公式解题目就行.”

马上庚先生认为统计力学“是一门‘头重脚轻’的学问”,其实比统计力学更“头重脚轻”的还有,那就是在某些量子力学专业人士中间流行的“正统量子力学”(正统量子力学在很长一段时间内是指 Copenhagen 诠释,现在则指“大千世界诠释”). 实际上,在统计力学的分布函数和配分函数中,已经可以找到“共轭力学量算符之间的不可对易性”,“密度分布函数中隐含着同时测量的可能性”,“非局域性”,“系综诠释”之类在正统量子力学中引起讨论和争议的问题的影子. 只不过,在统计力学中人们不认为这是问题,而到了同样使用统计方法的“正统量子力学”中这就说不过去成

了问题而已.量子力学中的统计诠释,不管是正统的(Copenhagen 的或"大千世界"的)还是"系综"的,理论上都来自统计力学.

李政道在其名著《统计力学》一书中说得很明白:"我认为统计力学是理论物理学中最完美的科目之一,因为它的基本假设是简单的,但它的应用却十分广泛."

3. 统计力学的理论意义和目的

关于统计力学的理论意义,L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz 说过:"在自然界中,我们经常遇到的总是宏观物体,它们的行为不可能用纯粹的力学方法作详尽的描述,它们所服从的是统计的规律性——这就使统计物理学成为理论物理学的重要分支之一."

总的说来,统计力学的理论意义,一是提供了一种处理"多自由度"问题的方法(而这种处理问题的方法来自"统计学"和"经典力学"或"量子力学"以及几条合理的假设),二是求得了一些物理问题的正确解答(这些解答的正确性可以用热力学结果进行对照而加以严格验证),三是可以与量子力学诠释进行对比从而加深对量子力学的理解.(A. Lande(1888～1975)认为"统计力学是量子力学的理论基础,由热力学经统计力学可以导出量子力学的全部原理和数学工具,包括叠加原理和力学量的算符表示法."L. E. Ballentine 则认为,"量子力学的经典极限总是经典的统计力学而非经典的质点力学.")

从这一意义上来说,统计力学是踏入"大物理学"或"真实物理学"(包括固体物理学,凝聚态物理学等)的初阶.或许可以说,统计力学是研究"从量变到质变"的学问,是微观到宏观之间的桥梁,是简单到复杂之间的阶梯,它开辟了物理学从理论到应用的途径.

0.2　平衡态统计力学和非平衡态统计力学

统计力学可以分成"平衡态统计力学"和"非平衡态统计力学"两大部分.与 Newton 经典力学中的质点先是处于"静止状态"后因受力处于"运动状态"不同,统计力学中的"系统"或"系综"先是处在"非平衡态"的,然后因"熵趋极大"才达到"平衡态".因而,在 Newton 经典力学中,重点是"动力学";而在统计力学中,到目前为止重点似乎仍然是"平衡态统计力学".

由"平衡态统计力学"可以推断出物质的热力学性质和热力学关系.李政道在《统计力学》一书中就说过:"平衡态系综理论是研究宏观系统已经达到平衡之后的各种热力学性质."

而"非平衡态统计力学"则侧重"不可逆过程"向"可逆过程"过渡的所谓"输运过

程”.从而,原则上可以想象得出,“平衡态统计力学”与热力学有关,而“非平衡态统计力学”与流体动力学有关.

“平衡态统计力学”自 J. W. Gibbs 于 20 世纪初奠定基础以来,目前已发展成为一种十分成熟的理论体系.但对于“非平衡态统计力学”而言,至今还没有一种像 Gibbs 方法那样能够适用于任何系统的普遍的方法(Gibbs 在私人笔记中写道:“一个系统不处于平衡态,它的熵将如何?”),一般认为只是在能够建立 Boltzmann 方程的那些系统的极限条件下才能进行对“非平衡态统计力学”的精确讨论.正如李政道在《统计力学》一书中所说的那样:“目前对非平衡态所取得的进展是发现过去的趋向平衡的理论不正确,纠正了一些错误,但问题并没有很好地得到解决.”

田长霖和 J. H. Lienhard 在《统计热力学》一书中说过:“统计热力学就是……它通常可以认为由两部分组成:统计力学和动力论.其区别并不明显,因为二者都以相似的公理结构为基础.”田长霖和 J. H. Lienhard 在这里所指的“统计力学”实际上就是“平衡态统计力学”,而他们所指的“动力论”实际上就是“非平衡态统计力学”.田长霖和 J. H. Lienhard 的意思是说,“平衡态统计力学”和“非平衡态统计力学”具有相同的“公设体系”(或“公理体系”).

0.3 平衡态统计力学溯源

任何科学的构成和内涵,都有其合理基础;任何科学的形成和发展,都有其历史渊源.

平衡态统计力学的根源是统计学,它建立至今经历了从统计学到数理统计学,从数理统计学到 Lagrange 描述的(最可几理论的)Maxwell-Boltzmann 的统计力学和(平均值理论的)Darwin-Fowler 的统计力学,再到 Euler 描述的(即系综理论的)统计力学 4 个发展阶段.

1. 平衡态统计力学的根源是统计学

平衡态统计力学实际上是将统计学方法用之于物理学的一门学问,而统计学方法则正如 K. Mendelssohn(1906～)所说,“完全出于政治经济学.”

W. Petty(1623～1687)和 J. Graurt(1620～1674)是所谓“政治算术学派”的创始人. Petty 的《政治算术》一书和 Graurt 的《对死亡率公报的自然观察和政治观察》一书已经运用数量分析方法研究了客观现象之间的数量关系.“政治算术学派”的著作已有统计学之实,但尚无统计学之名.

德国的 H. Conring(1606～1681)和 G. Achenwall(1719～1772)创立的“国势学派”(或“记述学派”)则有统计学之名,而无统计学之实.

Achenwall 在 1749 年出版的《近代欧洲各国国势学论》一书中首次使用"统计学"这一名称，但书中强调文字记述，缺乏数字分析.

直到 1850 年，由于一篇题名为"作为独立科学的统计学"的论文的发表，才结束了"政治算术学派"和"国势学派"之间长达 200 年的学术争论，进而形成了新的所谓"社会统计学派"和"社会经济统计学派".

2. 数理统计学是统计学的一个重要分支

统计学的另一重要分支是数理统计.

"数理统计学派"产生于 19 世纪中叶，创始人是比利时生物学家、数学家和统计学家 Adolph Quetelet(1796～1874). 他将数学中的概(几)率论，大数定律等引入统计学，并用之于许多自然科学领域中的问题. 而概(几)率论则起始于 B. Pascal (1623～1662) 与 P. de Fermat(1601～1665)之间的若干次通信. 后来，Francis Galton(1822～1911)爵士提出了相关和回归的概念；Karl Pearson(1857～1936)又将相关和回归的理论作了发展.

在数理统计学的后续发展中作出重大贡献的还有 W. S. Gossett(化名"学生"氏，1876～1936)，P. Levy(1886～1971)，R. A. Fisher(1890～1962)，J. Neyman(1894～1981)，A. N. Kolmogorov(1903～1987)等人. (数理统计学家 L. Le Cam 认为，"Pearson 和 Neyman 的工作对数理统计学的影响，犹如相对论对物理学的影响.")

可以看出，在统计学中，尤其是在数理统计学中，"大数定律"是必要条件，而且是最主要的基本假设. 除此之外，在大数定律的背后，还隐含着另一个重要的假设，那就是"全同性"假设. 显然，如果大数量的被统计的单位不是全同的，则作任何统计都是毫无意义的. 除此之外，概(几)率论也是数理统计的必要条件.

由此可知，"数理统计学"区别于"统计学"，就在于"数理统计学"中引入了"大数定律"，"全同性"假设和"概(几)率论".

概(几)率论的发现晚于几何学和代数学，在文艺复兴时期，意大利数学家兼医生 Girolamo Cardano 所著的《游戏机遇的学说》是第一本概(几)率论书籍，但他的工作对后人几乎没有什么影响. 概(几)率论的真正研究，如上所述，是始于法国数学家兼律师 Pierre de Fermat 和数学家兼哲学家 Blaise Pascal 之间的关于"博弈"的若干次通信. 概(几)率论并非出身于"望族"而是出身于"草根"或"平民"阶层，往往与赌博相联系(这当然不是说"草根"喜欢赌博而"精英"不喜欢赌博，说不定正好相反)，然而目前它是所有数学学科中应用最广、最为实用的一门.

严格说来，按照 L. de Broglie 对正统量子力学和"因果性"量子力学的分析，应该有 3 种几率，即① 存在几率；② 预测几率；③ 隐几率.

"存在几率"是与一个不需任何制备就可加以观测的事件有关的几率，所有"经典"几率都是这种情况(掷骰子、赌硬币正反面等)；微观物理学中涉及位置或"位形"测量的几率也属于这种情况；更一般地，只要通过对发生的事件作简单审视就能完

成其测量,其相关的几率就是"存在"的.

"预测几率"是与一个在测量前必须对系统加以制备的事件有关的几率,在这种情况下,无法定义"联合几率",于是便导致了 W. Heisenberg(1901~1976)的"不确定性"(或"测不准原理").在量子力学的层次中,除位置或"位形"测量外,其余物理量的测量都属于这种情况.

"隐几率"是涉及"隐变量"统计分布而同时又满足经典计算方法的几率. de Broglie认为,如果"隐变量"确实存在的话,它们不可能服从量子力学.这是因为如果人们想要引入"隐变量"的话,当然就是为了恢复经典的几率计算方案.

在数理统计学中,只有"存在几率"的概念;在统计力学中,通常涉及的也只是"存在几率"和"预测几率"的概念.

概(几)率论对于数理统计学的重要性有目共睹.顺便指出,为了说明概(几)率论对于数理统计学的重要性,在田长霖和 J. H. Lienhard 合著的《统计热力学》一书中特地选编了一道有趣的例题:(例题 2.2)2000 年前 Julius Caesar(Calsa,恺撒大帝)喘气大喊"Ettu,Brute!"而死,临死呼吸中他释放出大量惰性氮分子.经过几千年已均匀扩散到全世界.你是否认为我们已吸入了一些这样的分子?此例题计算出空气在标准状态下的"数密度"为 2.5×10^{19} 分子/cm^3,而每次呼吸约有 10^{22} 个氮分子,其几率为全世界所有氮分子的 $1/10^{22}$,"因此,平均来说,我们每呼吸一次,就吸入 Calsa 临死那口气中的一个氮分子."显然,此例题与事主是否是 Calsa 无关.将故事换成公元 219 年农历 12 月被害的关羽(云长)在就刑前大呼"有死而已,何必多言!"也一样.

"数理统计学"中所"得到"的 Gauss 分布(K. F. Gauss,1777~1855)即"正态分布"是

$$f(x)=\frac{100\%}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)\quad(e=2.71828\cdots,\pi=3.14159\cdots,\sqrt{2}=1.41421\cdots)$$

在由 D. Freedman, R. Pisani, R. Purves 和 A. Adhikari 所著的《Statistics》(W. W. Norton & Company, Inc. New York, 1991;中译本《统计学》,中国统计出版社,北京,1997)中有一句十分幽默的话:"正态曲线有一个看起来令人可畏的公式……这个等式包含了数学史上最著名的数中的 3 个:$\sqrt{2}$,π 和 e.这稍微有点儿离题."在这本写作风格活泼的书中,还引用了法国物理学家 G. Lippmann(1845~1921)的话说:"每个人都相信(正态近似),实验者出于他们想这是一个数学定理;而数学家出于他们想这是一个实验事实."法国数学家 H. Poincaré(1854~1912)在《科学与假设》(李醒民译,辽宁教育出版社,2001)一书中证实了 Lippmann 的这一说法:"某一天,一位著名的物理学家向我说到误差律时中肯地说过:'全体世人之所以坚定地相信它,是因为数学家设想它是观察事实,而观察家则设想它是数学定理.'就能量守恒原理而言,长期以来就是如此.它今天不再是这样了,没有一个人不知道这

是实验事实."(Poincaré 的这段文字,也是他为《Thermodynamique》(《热力学》)一书所作的"序"中的一部分.)

尽管在统计力学中大量使用了概(几)率论,但是统计力学的结果却是确定无疑的. L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz 说:"由于统计学给出了计算表征宏观物体的物理量平均值的可能性,所以任何时间间隔只要长到足以使物体初始状态的影响完全被消除掉,那么在这个时间间隔的绝大部分时间内,统计学所作出的预言都是高度正确的. 在这种意义下,统计学的预言实际上具有肯定的性质,而不是几率的性质."

3. 平衡态统计力学是数理统计学与经典力学的完美结合

统计力学的前身是"气体分子运动论"."气体分子运动论"本质上属于"非平衡态统计力学"的范畴.

"气体分子运动论"的原始想法早在 P. Gassendi(1592～1655)和 R. Hooke(1635～1703)的时代就已出现,真正的研究工作始于 D. Bernoulli(1780)、J. Herapath(1821)、J. J. Waterson(1811～1883)(1845)和 J. P. Joule(1851)等人. Gassendi 当时就已经认为组成固、液、气三态的物质,是由处在不断运动状态中的原子构成的,而且原子犹如一个弹性小球(当时对物质是否由原子、分子组成尚无定论). 1662 年,R. Boyle(1627～1691)由实验建立了气体压强的"Boyle 定律". 1678 年 Hooke 就首先试图从理论上解释 Boyle 定律. 到了 Bernoulli(1738)和 Herapath 那时已经能够证明 Boyle 定律,Bernoulli 认为气体的压强来自分子之间的碰撞;Bernoulli 甚至曾尝试对 Boyle 定律进行一级修正. Joule 证明了压强与分子的速率平方成正比. 后来,A. Krönig(1856)引入了"准统计"的假设,导出了方程式 $PV = \frac{1}{3}nmv^2$,并且由此推导出 mv^2 正比于温度 T. Krönig 或许可以被算作"气体分子运动论"的创始人. 他曾在一篇论文的引言中写道:"因此,每个气体原子的轨道一定是极其不规则的,以致所有试图计算分子运动轨道的努力都将是徒劳的. 然而,按照几率运算的法则,代替完全的无规律性我们可以得到完全的规律性."

将统计学方法,严格说来是将数理统计学方法引入物理学的,是 R. J. E. Clausius, J. C. Maxwell, L. E. Boltzmann 和 J. W. Gibbs.

建立统计力学的初衷,是希望将宏观的"统计学"结果建立在微观的"经典力学"的基础之上. R. K. Pathria 说过:"统计力学是根据物质的'微观'组分的独立性行为来研究'大块'物质的物理性质的一种不可缺少的工具. 统计力学的理论体系是同时建立在数理统计和 Hamilton 力学原理的稳固基础之上的,业已证明它对于近百年来的物理学具有不可估量的价值."

将数理统计学方法引入物理学的学问,被称之为"统计力学"."统计力学"区别于"数理统计学",就在于"统计力学"中应用了经典力学规律:Clausius, Maxwell 和

Boltzmann 应用了 Newton 力学规律,而 Gibbs 应用了 Hamilton 力学规律.后来,从20 世纪 20 年代出现"量子力学"开始,又有人希望将宏观的"统计学"结果奠定在微观的(Copenhagen 诠释的)"量子力学"的基础之上.在随后发展起来的"量子统计力学"中,有人将引入的"经典力学规律"改成了"量子力学规律". L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz 说:"统计物理学(或简称为统计学)的对象是研究宏观物体的行为和性质所遵循的特殊形式的规律性,宏观物体是指由大量的单个粒子(原子、分子)所构成的物体.这种规律性的一般性质,在很大程度上与物体中各个粒子的运动用什么力学——经典力学还是量子力学来描述是无关的;但是在这两种情形下,这些规律性的论证所要求的方式不同."

然而,统计力学的历史发展轨迹自有它本身的逻辑,物理学先驱们希望将宏观的"统计学"结果建立在微观的"经典力学"基础之上的美好、迷人的愿望始终未能实现,其原因在于无论是 Newton"粒子模式"的"经典力学"还是 Copenhagen 诠释描述"单个粒子"的"量子力学"模式都无法进入具有"隐关联"相互作用的"统计学"(另外值得注意的是,在 Copenhagen 诠释的量子力学中,不能有"联合几率"的概念).换言之,统计力学作为"统计学"与"力学"的结合,始终在选择何种"力学"的问题上无所适从(而"统计学"的方法则是不容置疑的).统计力学的发展逻辑必然是毫无悬念地选择"流体动力学"的模式因而是"系综理论"的.

经典力学规律或量子力学规律是通过"粒子"或"量子"的能量(动能、势能)或 Hamiltonian 进入统计力学的,尽管在"Lagrange 描述"中和在"Euler 描述"中它们的意义完全不同.由此可知,凡是可以写出其能量表示或 Hamiltonian 表示"力学"的,包括 Newton 力学和 Hamilton 力学(含狭义相对论的"相对论力学")、经典电动力学、连续介质力学甚至量子力学,都可以进入统计力学.对量子力学而言,只不过是用算符代替力学量而已.但是,由于在广义相对论中没有能量表示或 Hamiltonian 表示,因此广义相对论不可能进入统计力学.

值得一提的是"量子力学"的"诠释"问题."量子力学"描述"单体"只是 Copenhagen 学派一派的观点. A. Einstein 认为,只有当"量子力学"是描述"系综"时才有其合理性.量子之间同样存在无法消除的"隐关联".在是描述"单体"还是描述"系综"这一问题没有解决之前,就贸然视"量子"如同"经典粒子"以便进行"统计",这是将 Copenhagen 学派的观点强加于人.如果"量子力学"描述"系综",自然没有异议;如果"量子力学"描述"单体",那么"量子"之间的"隐关联"表示什么? 总不至于整天用"量子现象不同于经典现象"这样的言词来堵别人的嘴吧? 为什么会"不同于"? ("循环逻辑"的证明方法说服不了任何人.)"量子场"可以"二次量子化"(如 N. N. Bogoliubov(1909～1992)所言)实际上等于承认"量子力学"描述"单体"的说法是错误的.即使"量子场"可以"二次量子化",也存在类似的解决不了的问题."量子场论"并非金科玉律,也不是万能的.

因而，在涉及“量子统计”时，要谨慎.

就科学发展史而言，Clausius 首先提出在物理学中引入统计的概念.他简单地假设所有的分子具有相同的速度进而利用 Newton 力学导出了气体压力公式和 Boyle 定律，当然，在他的推导过程中，v^2 现在变成了分子的“均方速率”，后来他又提出分子碰撞数和自由程的概念以及“分子混沌性假设”. Maxwell 在为《英国大百科全书》撰写的一篇题名为“分子”的科普文章中，将 Clausius 称为“气体分子运动论的主要奠基者”. 而 Gibbs 在其为 Maxwell 所撰写的讣告中称 Clausius 为“统计力学之父”.

后来的 Maxwell 是被 Clausius 的论著所吸引而进入这一研究领域中的. Maxwell 于 1860 年以题名为“关于气体的动力学理论的解说”的论文而在统计力学方面崭露头角.他在论文中指出分子的速度各不相同并建立了以他的姓氏命名的气体分子按速度分布的规律（Maxwell 速度分布律），随后他又建立了输运过程的数学理论. E. A. Guggenheim 于 1960 年证明过，如果能够巧妙地运用 Maxwell 的输运方程，可以得到运用 Boltzmann 输运方程取得的同样结果.

“Maxwell 速度分布律”也是“正态”的：

$$dn(v) = 100\% \cdot n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{\beta m}{2}(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)\right] dv_1 dv_2 dv_3 \quad \left(\beta = \frac{1}{k_B T}\right)$$

由于平衡态统计力学中的 Maxwell 分布律本身来自数理统计学，所以它同样“看起来令人可畏”，因为其表达式中除了也“包含了数学史上最著名的数中的 3 个：$\sqrt{2}$，π 和 e”之外，实际上还“包含了物理学史上最著名的一个力学量 m 和两个物理学常数 k_B，h”.（当然，严格说来在 Maxwell 分布律中尚未引入 h，实际上 h 在 Maxwell-Boltzmann 统计中的用处不大，这样的说法只是为了方便与后来的 Gibbs 统计相呼应而已.）

“Maxwell 分布律”是由于在“数理统计学”中引入了“经典力学”的能量概念才得以从理论上加以推导得到的.“统计力学”与“数理统计学”之间的区别，也就在于此. “这样说并不离题.”

在“系综理论”的统计力学的计算公式中引入 h，最主要的目的并不在于想说明“最小相格”的体积等于 h^3 或者 h^3（如果认为一个粒子的体积真是立方体 h^3 或者 h^3 的样子，那确实是太幽默了），而是为了表明在“系综理论”的统计力学中，不但要有 $N\to\infty$、$V\to\infty$的条件，还应该有$\frac{N}{V}$是“有限定值”的条件.

4. Boltzmann 侧重概(几)率论

Maxwell 于 1871 年被任命为剑桥大学 Cavendish 实验室（H. Cavendish，1731～1810）荣誉教授后，他在这一领域的贡献大为减少，而 Boltzmann 则初露锋芒. Boltzmann 在 1868 年将 Maxwell 速度分布律推广成可应用于重力场中的形式；1872 年他提出 H 定理以解释宏观过程的不可逆性和导出速度分布律；后来他又提

出了以他的姓氏命名的宏观熵与微观状态数之间的关系式(Boltzmann 熵公式),并于 1876 年进一步完成了输运过程的理论,从而打下了"分子运动论"的坚实基础.通过与 J. Loschmidt(1821～1895),W. Thomson(即 Kelvin 勋爵,1824～1907)和 E. Zermelo(1871～1953)等人的长期争论,Boltzmann 对问题的几率特性的认识更加深入,终于在 1896～1898 年间完成了他的重要著作《气体理论讲义》(《Lectures on Gas Theory》,S. G. Brush 英译,University of California Press,1964).他在其《关于气体理论的科学报告》论文集第二卷的导言中说:"我深信,对分子运动论的抨击是出于误解,而且分子运动论的作用至今尚未充分发挥出来.我认为,如果目前的敌对情况会导致分子运动论湮没无闻的话,如同光的波动理论由于 Newton 权威性的反对所遭受到的厄运那样,那将是对科学本身的一次严重打击.面对占压倒优势的反对思潮,我意识到个人力量的微薄.但是,为了确保人们在今后回头重新研究分子运动时不至于有太多的规律要去重新发现,因此,我将尽可能以明了清晰的方式来阐述该课题中最困难和最易误解的部分."

不可否认的是,Boltzmann 设想统计力学能够描述个体粒子的行为和结构的企图是必然要遭受失败的,没有任何成功的可能.Maxwell 和后来的 Gibbs 正是由于认识到了这一点,他们摈弃了此企图,提出了"系综理论",因而才使得统计力学沿着正确的方向发展.

Gibbs 在纪念 Clausius 的悼词中说:"当阅读 Clausius 的时候,我们就好像是在阅读力学;在阅读 Maxwell 的时候,以及在阅读 Boltzmann 大部分有价值的工作的时候,我们更像是在阅读概率论."

N. Bohr(1885～1962)对 Gibbs 及其系综理论的评价极高,并曾反复表达,但对于 Boltzmann 的评价自 1912 年以来就不高,这可能导致了一大批的 20 世纪物理学家怀疑 Boltzmann 的工作.不过,Bohr 也许没有读过 Boltzmann 关于"微正则系综"和"正则系综"方面的文章(这两种系综是 Boltzmann 用不同的名称"因子"和"全体"明确定义和使用过的).据 L. Rosenfield(1904～1974)说:"我认为他没读过 Boltzmann 的作品,至少他全然没有读过 Boltzmann 的论文.但我想他读过,并仔细研究了 Boltzmann 关于气体理论的讲演.""他说过 Boltzmann 由于坚持力学系统的性质而把事情搞糟了."Bohr 在这里说"Boltzmann 由于坚持力学系统的性质而把事情搞糟了",指的就是 Boltzmann"设想统计力学能够描述个体粒子的行为和结构的企图".

A. Einstein 则对其学生说过:"读 Boltzmann 的文章是不容易的.有些伟大的物理学家也无法理解它."Einstein 经过若干年的思考,终于理解了 Boltzmann 的论证.在 1915 年的一篇论文中,Einstein 说:"他的讨论是相当冗长和精巧的,但这种思考的努力因为这一论题的重要性和优美而得到了丰厚的回报."

5. Gibbs 提出系综理论

Gibbs 在 1902 年提出了 3 种“系综理论”，从而大大提升了将数理统计方法应用于物理学的能力. Gibbs 于 1902 年发表的《统计力学的基本原理》是统计力学方面的经典名著和奠基性工作. 杨振宁先生说：“1902 年 Gibbs 发表《统计力学的基本原理》，把统计力学推至高潮. 这本书精深而美妙，尤其值得注意的是那时 Gibbs 知道他的仔细而优美的分析引导出的结果与实验不合. 为此他给书加上了一个副标题：从而推导热力学的合理基础……我们今天当然知道，Gibbs 的合理基础是绝对正确的，而且在 20 年代后期量子力学取代传统力学以后取得了最终胜利.”1982 年，杨振宁先生在其“相变和临界现象的引言”一文的后记中更是写道：“重读这篇引言，我发现我对 Gibbs 的敬仰与日俱增. 他的《统计力学的基本原理》像诗篇一般地优美. 在与实验不相符的情况下，他依然坚持他的理论的‘合理基础’，这充分体现了 Gibbs 的睿智与目光的深远.”

S. G. Brush 在其 1957～1966 年的多篇论文中认为，Gibbs 的“系综理论”才真正称得上“统计力学”. R. K. Pathria 在《Statistical Mechanics》(2nd ed., Elsevier Pte Ltd., 2003)一书的“历史回顾”中也说：“the *ensemble theory* which may in fact be regarded as the statistical mechanics proper(系综理论实际上可以称得上真正的统计力学).”(吴大猷先生特别指出，统计力学中的系综理论最初是由 Boltzmann 的“单子态”理论发展起来的.)早在 1879 年，Maxwell 其实就曾阐述过类似的观点，并采用“Statistico-Mechanical”这个词来命名他对统计系综的研究.

0.4 平衡态统计力学的 3 种理论和流体动力学的两种描述

1. 平衡态统计力学的 3 种理论

平衡态统计力学有 3 种理论：Maxwell 的最可几理论，Darwin-Fowler 的平均值理论(这两种理论都属于“系统理论”，“系统理论”通常被称为“近独立子系理论”，是相对于“系综理论”而言的一种次级理论)和 Gibbs 的系综理论. 这 3 种理论对应于流体动力学的两种描述：Maxwell 的最可几理论和 Darwin-Fowler 的平均值理论对应于流体动力学中的“Lagrange 描述”，它们之间的区别只是方法不同而已. 这两大种统计力学是即将被淘汰和现已被多数人弃置不用的理论，因而只有物理史上的纪念意义和课堂上交代来龙去脉的演讲意义，与流体力学中的“Lagrange 描述”或塑性力学中的“形变理论”将逐渐被人遗忘一样. 而 Gibbs 的系综理论对应于流体动力学中的“Euler 描述”. 前已述及，S. G. Brush 在其 1957～1966 年的多篇论文中就曾经说

过，Gibbs 的“系综理论”才真正称得上“统计力学”. 而 R. K. Pathria 在《Statistical Mechanics》一书的“历史回顾”中也说过：“系综理论实际上可以称得上真正的统计力学.”

2. 平衡态统计力学的基本思想和基本方法

Maxwell 最可几理论和 Darwin-Fowler 平均值理论的平衡态统计力学只能处理“分立的”气体分子，只能对“分立的”气体分子进行统计，因而首要的任务就是对“并非分立的”物体（例如固体、铁磁体、光，等等）作“分立化”的处理，以满足统计力学的基本要求. 这种操作手法后来在量子力学中发展成为“量子化”、“二次量子化”诸手段（手续）. 其最根本的目的就是为了“可以”进行“统计”.

在进一步将“Lagrange 描述”的 Maxwell 最可几理论和 Darwin-Fowler 平均值理论发展成为“Euler 描述”的 Gibbs“系综理论”之后，“分立化”的处理不再重要：所有的统计平均都是“系综平均”，而形式上的“分立化”只不过是为了书写“每个系统的 Hamiltonian”时的方便（如果能够书写出“整个系综”的“Hamiltonian 密度”，则在形式上根本用不着对物体进行“分立化”）.

3. Lagrange 描述和 Euler 描述

“Euler 描述”是 L. Euler 于 1755 年提出来的，“Lagrange 描述”的名称则是同一个 Euler 于 1757 年提出来的.

在流体动力学中，将着眼于“流体质点”的分析方法称为“Lagrange 描述”，而将着眼于“流场空间中固定点”的分析方法称为“Euler 描述”. 换言之，“Lagrange 描述”是“质点的描述”，而“Euler 描述”则是“场的描述”.（仔细分析一下就可得知，“场”与“系综”是两个不同的概念；“系综”一定是“场”，但“场”不一定是“系综”，例如弹性场就不是“系综”.）

统计力学中的“Maxwell 最可几理论”和“Darwin-Fowler 平均值理论”都着眼于“粒子”，因此都是“Lagrange 描述”，而“系综理论”则相当于“Euler 描述”.

对统计力学中的“系综”概念作出最通俗解释的是田长霖（见 Chang L. Tien and John H. Lienhard. Statistical Thermodynamics. Hemisphere Pub. Co., 1979. 有中译本，清华大学出版社，1987）. 田长霖说：“我们设想有两个有经验的行家，他们想弄清楚是否能通过喝第二杯咖啡要付钱的办法来加速顾客在拥挤的商业区小饭店内中午的流通. 为此，他们必须要弄清有多少值钱的座位由于顾客们慢吞吞地呷其已经空了的杯子（这些杯子应拿去用）而浪费掉. 一个行家从顾客进门起就盯住他们，计算他们吃喝的时间，他观察的是 10 个人的‘体系’随时间变化的情况. 第二个行家则在营业高峰时来到，拍摄从阳台到整个餐室的照片. 于是他获得了以 10 个人组成的所有体系的‘系综’的状况，由此计算该时刻吃喝顾客的百分数并得到了相同的信息. 第二个行家所作的观察更方便，并能提供更多的信息.”

田长霖的解释不仅说明了第一个行家所操作的是流体动力学中的 Lagrange 描

述,第二个行家所操作的是流体动力学中的 Euler 描述,而流体动力学中的 Euler 描述就相当于统计力学中的"系综"描述.同时证明了这样的解释可以立即应用于统计力学的推理过程之中,也就是说,"体系随时间的长期平均等于系综平均"是有事实根据的.换言之,"系综"理论的统计力学,确实就是相空间中的 Euler 描述的流体动力学.

此外,"Lagrange 描述"与"Euler 描述"在量子力学的各种"诠释"中也有很贴切的对应:曾一度被封为"正统诠释"的"Copenhagen 诠释"以及包括"大千世界诠释"(目前国际上已将"大千世界诠释"奉为"正统诠释")在内的四五种主要"诠释"都是"Lagrange 描述"的,而"系综诠释"则是"Euler 描述"的.在量子力学中,凡涉及"多粒子"、凡涉及"经典场"、凡涉及相对论的理论,都必然是"系综诠释"的.当然,"量子系综"与"经典系综"之间也有区别.主要区别在于量子统计系综中的一对共轭的"位形"和"动量"受 Heisenberg"测不准原理"的制约而在经典统计系综中没有这种制约.

4. Lagrange 描述着眼于粒子而 Euler 描述着眼于场

Maxwell 的最可几理论,Darwin-Fowler 的平均值理论与 Gibbs 的系综理论之间的关系,或者流体动力学中"Lagrange 描述"与"Euler 描述"之间的关系,相当于"粒子"与"场"之间的关系.当然正如上面所言,"场"与"系综"之间并非等同,例如"弹性场"就不是"系综"(尽管如此,但是将"弹性场"变换为"声子场",就可以应用"系综理论"来处理).

"粒子"的观点或者"原子论"的观点最早起源于 Demcritus(前 460～前 370),Leucippus(前 500～前 450)和 Epicurus(前 341～前 270).1738 年,D.Bernoulli 提出了气体是由以很高的速度四处冲突,并按照基本力学规律碰撞和反弹的弹性分子所组成的想法.Newton 和 R.J.Boscovich(1711～1787)也持相同的观点.

Boscovich 是一位典型的 18 世纪物理学家,他不仅是第一位在 Newton 力学的框架中试图发展出系统的原子理论的人,而且他的影响波及 19 世纪的著名物理学家 M.Faraday,H.C.Oersted(1777～1851)和 W.Thomson(即 Kelvin 勋爵)等人.关于 Boscovich 神父,M.Born(1882～1970)在其 Nobel 获奖演说中说:"Kelvin 勋爵经常引证 Boscovich 神父为首先运用原子论思想来解决物理问题的人之一.他生活在 18 世纪,当时可能还有其他人有着类似的思想,但关于他我们一无所知."然而,Boltzmann 并不认可 Boscovich 的观点,他说道:"长期以来,Boscovich 的著名理论是物理学的理想……Boscovich 的这一简单观念为科学的每一分支所拒斥,气体理论也不例外.假设气体分子为 Boscovich 意义上的质点的聚集体,与事实不符."事实上,Boltzmann 正是"微正则系综"和"正则系综"这两类系综的最早提出者.

"场"的观点或者更普遍的"系综"的观点可以追溯到 Anaxagoras(前 500～前 428).Boltzmann 提出了"微正则系综"(Boltzmann 称之为"因子的")和"正则系综"

(Boltzmann 称之为"全体的")这两种系综,而 Gibbs 彻底完善了系综理论(并提出了"巨正则系综"). Gibbs 在其历史性巨著《统计力学的基本原理》(《Elementary Principles in Statistical Mechanics》, Yale University Press, New Haven, 1901, 1948,1957)的序言中曾谦虚地说过:"关于大量系统及其在相中的分布,以及这种分布随时间的推移而持续下去或是发生变化,也许是 Boltzmann 首先在他 1871 年的'多原子气体分子行为的定律同 Jacobi 未定乘子原理之间的关系'一文中作了明确的考察."Boltzmann 在这篇文章中,首先引入"近独立子系"的相空间,提出可以考虑用"相平均"代替"时间平均".当然,Boltzmann 的许多论述,如 Bohr 所说"由于坚持力学系统的性质而把事情搞糟了".

Maxwell 在 1879 年一篇题名为"论 Boltzmann 的质点系能量均分定理"的论文中说得就比较清楚:"我发现不考虑由质点组成的一个系统,而考虑除运动初始条件外在其他一切方面都相似的大量系统,这样做是十分方便的.我们把注意力放在某一给定时刻处于某一相的这些系统的数目上,而这个相又由给定限度内的诸变量规定.""不作任何有关系统本性的假设,因为这些假设也许会限制我们结果的普遍性.""在统计研究方法中,我们不在系统运动的期间跟踪它,而是把注意力盯着某一特殊的相,并弄清楚这个系统是否处于那个相,何时进入和何时离开该相.""我们考虑的是具有性质完全一样,总能量相等但 n 个坐标和 $(n-1)$ 个动量各自不同,并以此开始运动的许多系统,同时考察某一给定时刻处于某一相位 (a,b) 的系统的数目.每个系统的运动与其他系统无关."

可看出,Maxwell 的以上考虑,正是相空间中的"Euler 描述"的流体动力学."Euler 描述"的流体动力学对统计力学理论形成的影响,由此可见一斑.Maxwell 的考虑和后来 Gibbs 提出"系综理论",彻底否定了 Boltzmann 早期认为统计力学(当然那时候还没有"统计力学"这种称呼)能够描述"单个分子"的("近乎奢侈"的)想法.

5. 统计力学与流体动力学之间的微妙关系

统计力学与流体动力学之间的关系,除了理论描述方面相互借鉴之外,在具体研究方法方面也是相互补充的.在 L. E. Reichl 的《A Modern Course in Statistical Physics》(University of Texas Press, 1980;中译本《统计物理现代教程》,北京大学出版社,1983)一书中,就有近一半内容是讨论这两门学科之间是如何相互补充的.除此之外,"非平衡态统计力学"的基本微分方程实质上就是流体动力学的基本微分方程;而且根据 S. Chapman 和 D. Enskog 的研究,从非平衡态统计力学的 Boltzmann 方程可以导出正确的流体动力学 Navier-Stokes 方程(C.-L.-M.-H. Navier, 1785～1836; G. G. Stokes, 1819～1903).近年来,为了求解流体动力学 Navier-Stokes 方程,人们发明了"格子 Boltzmann 气体"的方法.

李政道在其名著《统计力学》一书中也说过:"若系统数 N 趋向无穷大,这些密集的点在相空间中的运动就如流动的流体,可用流体力学来描述."

但是，也有对统计力学与流体动力学二者关系做另一种解释的观点．例如，林家翘(Chia-Chiao Lin，1916～　)教授就说过："凡是统计力学能够解决的(问题)，流体动力学也能够解决；凡是流体动力学解决不了的，统计力学也解决不了．"

人所共知，成功的流体动力学是 Euler 描述的，因而，正确的统计力学也必然是系综的．从这一意义上来说，"粒子模型"的 Maxwell-Boltzmann 统计力学属于"刚性思维"，而"系综模型"的 Gibbs 统计力学则属于"流性思维"．

6．统计力学对自由度数的要求是多多益善

众所周知，经典力学主要用于处理"少自由度"问题，典型的就是处理所谓"二体问题"(当然有时候也涉及有限多自由度的问题或无限多自由度的问题)，同样，能够用量子力学来处理的也只有"氢原子问题"和"谐振子问题"，但统计力学则完全用于处理"多自由度"问题．这种多自由度问题，要么是有限多自由度的问题，要么是无限多自由度的问题，而且自由度多多益善，越多越精确．L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz 说："这种规律性——所谓统计的规律性——正是以存在大量的构成物体的粒子为其先决条件的，不论怎么样都不可能把它们归结为单纯的力学规律性．它们的特点表现在：当把它们应用于自由度数目不大的力学系统上时，它们便失去任何意义．由此可见，具有大量自由度的系统的运动虽然与粒子数不多的系统的运动遵循同样的力学规律，但是大量自由度的存在，却导致性质上全新的规律性．"

对于分子热运动这样的问题来说，由于 Loschmidt 数等于 2.67790×10^{19}，因而研究这类问题最合适的理论就是统计力学．当然，对 2.67790×10^{19} 这个数来说，问题的自由度数还是有限多的．

但是，若是用系综观点来看待同样的问题，其自由度数就成为无穷多的．李政道在其《统计力学》一书中说过："要准确计算几率就要要求系综中的系统数 N 很大，但系统本身不一定很大．"

于是，这里涉及"统计力学"的适用性或处理问题的方法："统计力学"只适宜于处理"多自由度"的问题．像流体(包括气体和液体)、等离子体这类物质，就可以用"统计力学"方法来处理，但整个的固体一般来说就不能用"统计力学"方法来处理．然而例如物理学家提出一种用"声子"代替"弹性波"的手段，就可以使用"统计力学"方法．这种用"声子"代替"弹性波"的手段具有很好的启示作用，它理所当然地可以被用于其他需要讨论的场合，并且出乎意料地改变了人们的世界观．实际上，所谓"Bose 分布"就是 S. N. Bose(1894～1974)将黑体辐射当作光子气体来处理而引入的．同样，对于"顺磁性物质"，也可以视为"磁偶极子"(或"磁矩")"气体"的分布来处理．

7．μ 空间和 Γ 空间

Maxwell 和 Boltzmann 所采用的"相空间"(严格说来由坐标和对应的速度组成的数学空间不能算是"相空间"，而只有由坐标和对应的动量组成的数学空间才是

“相空间”)是 μ 空间,(“μ 空间”这一术语是 P. and T. Ehrenfest 夫妇(P. Ehrenfest,1880~1933;T. Ehrenfest,1876~1964)于 1911 年首先引入的,它是由三维坐标和三维速度组成的六维空间. μ 代表 molecule 即“分子”的希腊文的第一个字母)这种空间是“近独立子系”(或简称为“系统”)的“分子相空间”,只能被用来描述分子之间没有(显关联)相互作用的系统,其一个“相点”只能描述一个“近独立”粒子的“相”(反过来说,如果分子之间存在显关联相互作用,则其中任何一个分子都不可能被分隔成一个“相点”),而 Gibbs 所采用的“相空间”是“系综相空间”,由 $3N$ 维广义坐标和 $3N$ 维广义动量组成. 这种空间可以被用来描述分子之间有(显关联)相互作用的系统,其一个“相点”可以被用来描述整个系统的相. Gibbs 的“相空间”后来被称为 Γ 空间. P. Ehrenfest 是 Boltzmann 的忠实学生,他固守(或“拘泥于”)Boltzmann 的最初理念,而比较排斥 Gibbs 的系综理论. Gibbs 的系综理论不仅避开了解释上的困难和处理分子之间存在(显关联)相互作用时的困难,简洁明快,而且当物质结构具有量子特性时,虽然 Maxwell-Boltzmann 统计不再适用,但是 Gibbs 的“系综理论”框架依然有效,只须将问题中的 Hamiltonian 换成算符即可.

所谓分子之间的“显关联”相互作用,系指可以被写进 Hamiltonian 中的那种相互作用,它是相对于分子之间的“隐关联”相互作用而言的. 所谓分子之间的“隐关联”相互作用,系指未被写进 Hamiltonian 中的那种相互作用,这种相互作用在“系综”中是“非局域”的. 关于“隐关联”相互作用的概念,将在后文 1.5 节中详述.

上部

平衡态统计力学

- 平衡态统计力学基础
- 统计力学的Euler描述
- 统计系综中的配分函数及其应用
- 相变理论和临界现象

第1章　平衡态统计力学基础

我发现不考虑由质点组成的一个系统，而考虑除运动初始条件外在其他一切方面都相似的大量系统，这样做是十分方便的．我们把注意力放在某一给定时刻处于某一相的这些系统的数目上，而这个相又由给定限度内的诸变量规定．

——J.C.Maxwell:《论Boltzmann的质点系能量均分定理》

如果我们放弃编造物质(分子)结构假设的种种企图，把统计的研究当作合理力学的一个分支，我们就可以避免最严重的困难．

——J.W.Gibbs:《统计力学的基本原理》

统计力学中最重要、最关键的概念就是“系综”，然而，不少“物理学家”对“系综”这一概念却是不甚了了的．他们的一些“解说”要么语焉不详，要么不知所云；更有甚者，某些人竟然认为“系综”只是一种“数学手段”，而并非“物理实在”．

对统计力学中的“系综”概念作出最通俗、最贴切解释的是田长霖．田长霖的解释不仅说明了流体动力学中的Euler描述就相当于统计力学中的“系综”描述，同时证明了这样的解释可以立即应用于统计力学的所有推理过程之中，亦即，“体系随时间的长期平均等于系综平均”是有事实根据的．

实际上，在“非平衡态统计力学”中来理解“系综”概念，要比在“平衡态统计力学”中来理解这一概念更为直观、更为形象．“系综”概念的引入不在乎是否平衡，反而在非平衡时更好理解．平衡只是作为非平衡的特殊情况来处理的．为什么许多人对“系综”讲不清楚，就是因为在平衡条件下他不能理解为什么“一会儿是一个，一会儿又是许多”．有谚语说：“人不可能两次进入同一条河流．”其意系指：人们脚下的河流是每时每刻都在变化的，川流不息，逝者如斯，此时的河流并非彼时的河流！在同一个地点可以流过许多“水分子”！其中，“同一个地点”就是流体动力学中所谓的“控制区域”，每个“水分子”就是一个“系统”，所有在同一个地点流淌过去的“水分子”的“总和”就是一个“系综”！由此可知，“系综”中的“系统”有无穷多个！

平衡态作为非平衡态的特殊情况，其中的“系综”概念也不难理解，只要注意“动平衡”这一概念就行．所有的热力学平衡都是“动平衡”！此平衡态时刻“控制区域”中“分子”并非全同于(有可能完全不同于)彼平衡态时刻同一“控制区域”中“分子”！地是物非．“动平衡”即意味着“流动”！因而与在非平衡时一样，对它的正确描述应

当是实质上瞬息万变的“系综”，而不是一个貌似固定不变的“系统”（真正的“系统”仅仅是其中的“分子”）.

有了这种对“系综”的正确理解，就可以认识到：在哲学上，“系统”与“系综”之间的关系就如公孙龙所说的“白马非马”！“白马”是“系统”，而“马”则是“系综”！“系综”在内涵，外延，共相3个方面，都是比“系统”更为高级、更为深刻的哲学概念.

每一门如Heisenberg所说的“精密科学”中，都有一两个或若干个主要的数学方程式.在统计力学中，主要的数学方程式就是所谓的“Liouville方程”（J. Liouville, 1809～1882）.

Joseph Liouville出生于1809年3月24日.他是巴黎工科大学、巴黎大学和法兰西学院的教授和天文事务局局长，1836年创办并主编了一本被誉称为“Liouville杂志”的期刊《Journal de Mathématiques Pures et Appliquées》. Liouville在“超越数”，二阶线性微分方程边值问题，椭圆函数论，微分几何，保角变换，复分析等数学领域中作出过重要的贡献.“Sturm－Liouville理论”（Ch.-F. Sturm，1803～1855）在物理学中极为重要；“Liouville定理”则在统计力学和测度论中举足轻重. Liouville 1882年9月8日在巴黎去世.

“Liouville方程”不仅是“平衡态统计力学”的根据，而且是“非平衡态统计力学”的出发点.因而，“Liouville方程”是统计力学中最基本的方程.在“系综理论”的“平衡态统计力学”教科书中和在“非平衡态统计力学”教科书（例如I. Prigogine，1917～2003）中，开宗明义，第一节或者第二节就介绍“Liouville方程”的推导及其结论.

关于“Liouville方程”，有两点需要特别关注.

首先是“Liouville方程”的求解.“Liouville方程”的求解，实际上与经典力学中的“化动量正则变换”（或“化动能正则变换”），“经典对易子”，“Poisson括号”（S. D. Poisson，1781～1840）等内容都有关系.这是因为对“系统”的Hamiltonian中的不同“势能”来说，“Liouville方程”的具体解法是各异的.所谓“求Liouville方程精确解”，实际上最后归结为求“经典对易子”.尤其值得注意的是“化动量正则变换”（或“化动能正则变换”）在其中所起到的关键作用，它可以使得“系统”的Hamiltonian中的“势能”全部转化为“动能”.在第5章中讨论“Boltzmann方程的精确解”时也要用到同样的“化动量正则变换”（或“化动能正则变换”）.

其次是“系综理论”中“系统”之间的“隐关联”.由于统计力学是用“Liouville方程”来描述的，因此讨论“系统”之间的“隐关联”问题时就应当从“Liouville方程”出发.计算表明，在“不含时”的“Liouville方程”中，有“隐关联势”$\mathcal{Q}(q_k, p_k) = \beta^{-1}\ln f$（式中，$f$是系综“数密度”$\rho = f(p_k, q_k)\exp(-\beta\varepsilon)$的“模”，$\beta^{-1} = k_B T$）存在.“隐关联势”的存在，表明在“系综”中的“系统”之间存在“相关性”.这种“相关”是“隐性”（即“不显含”在“系统”的Hamiltonian中）的，因而被称为“隐关联”.类似的“隐关联势”在“全Poisson括号”形式的“Liouville方程”（相当于“含时”的“Liouville方程”）中也

当然同样存在.这种"隐关联"的客观存在,说明在数学上可以证明"Liouville 方程"绝不可能是描述"单个系统"的,而只可能是描述"系综"的! 否则,这种"隐关联势"就无法解释.在这一点上,统计力学的"Liouville 方程"和量子力学的"Schrödinger 方程"倒是有某些类似之处.

1.1 系　综

L.D.Landau 和 E.M.Lifshitz 说过:"时常碰到这样一种见解:认为统计物理学是理论物理学中最没有根据的一个部门(就其基本原理来说)——这种见解是我们所不同意的.我们相信这些困难是人为造成的,因为问题常常陈述得不够合理.如果一开始就讨论系统的各个小部分(子系统)的统计分布,而不是讨论整个闭合系统的统计分布,那么我们就完全避开了关于遍历性假说或其他类似的假说的问题,这些假说对于统计物理学来说,实际上并不是重要的."Landau 和 Lifshitz 这里所说的"系统的各个小部分(子系统)的统计分布"就是指"系综中各个系统的统计分布",只是术语的定义不同而已(从这句话也可看出 Landau 和 Lifshitz 对"系综"一词的不喜欢).Landau 和 Lifshitz 所谓的"系统"实际上就是通常所说的"系综",而 Landau 和 Lifshitz 所谓的"子系统"实际上就是通常所说的"系统".

Landau 学派对物理学的整个态度是:比较务实.但是他们的一些说法也不一定全对.例如 Landau 和 Lifshitz 上述关于"遍历性假说或其他类似的假说"说法,就不是"系综理论"的.再如,关于"认为统计物理学是理论物理学中最没有根据的一个部门(就其基本原理来说)"这种见解,其实大多数情况下与统计力学教科书的写法有关.通常的统计力学教科书往往侧重应用而不重视理论阐述,往往"Lagrange 描述"与"Euler 描述"并重(有些教科书只是将"Euler 描述"的"系综理论"作为一种很不起眼的数学方法来介绍)而不特别强调"系综理论"才是前后一致、没有矛盾、生气勃勃和唯一正确的统计力学.这两种情况在 Landau 和 Lifshitz 的书中都存在.确实是"人为造成"的! 所以读书时应当注意:对教科书,不可不信,也不可全信.

L.D.Landau 和 E.M.Lifshitz 又说过:"统计学(指统计力学)的许多重要问题到现在还没有完全弄清楚,并且这些问题的解决遇到很大的困难.在这些问题中,既有某些一般性问题(例如关于熵增长定律的物理基础问题),也有各种具体问题——如第二类相变理论问题、临界点理论问题、有关宏观物体能谱的问题,等等.在这一类情况下,我们力求把问题不清楚的地方尽可能清楚地表述出来,虽然这些问题的提法本身往往就是不清楚的."而要"把问题不清楚的地方尽可能清楚地表述出来"的最好方法或最佳切入点,就是"系综理论".当然,有些"问题的提法本身往往就是

不清楚的"也是事实,这就需要不断地进行探索.

L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz 的 10 卷本《理论物理教程》,除《力学》和《弹性力学》两卷外,其余 8 卷实际上都是"系综理论"的,只不过以"Copenhagen 诠释"为基本教义的《量子力学(非相对论理论)》拒不承认"量子力学本质上应当是系综理论的"而已.

在 L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz 的 10 卷本《理论物理教程》中,有 3 卷涉及统计力学,即第 5 卷《统计物理学 I》(《Statistical Physics I》, 3rd ed., Butterworth Heinemann, 1999),第 9 卷《统计物理学 II(凝聚态理论)》(《Statistical Physics II》, Butterworth Heinemann, 1999)和第 10 卷《物理动理学》(《Physical Kinetics》, Pergamon Press, 1981).但是在这 3 卷书中提到"系综"(ensemble)一词的,仅仅只有《统计物理学 I》里的两处!(反观例如 R. K. Pathria 的《Statistical Mechanics》,处处都能看到"系综"二字!)在此书 3 节的一个注解中说:"这种假想的全同系统的集合通常称为*统计系综*."(Such an imaginary set of identical systems is usually called a *Statistical ensemble*.)在同一本书 § 35 节的一个注解中说:"这一分布有时被称为*巨正则系综*."(This distribution is sometimes called the *grand canonical ensemble*.)在三卷书的其他地方,都将"系综"称为"系统".由此不难看出,Landau 和 Lifshitz 的确不喜欢"系综"这个词;而且从他们将"系综"说成是"假想的全同系统的集合"尤其是"假想的"这种说法,不难断言 Landau 和 Lifshitz 对"系综"的理解是有问题的.

1.1.1 "系综理论"的出发点是放弃企图编造物质(分子)结构的过分要求

"系综理论"是 J. W. Gibbs(1839~1903)在 Maxwell 和 Boltzmann 研究的基础上,于 1902 年发表的《统计力学的基本原理》这本统计力学方面的经典名著和奠基性工作中提出的."系综理论"确实极大地提升了将数理统计方法应用于物理学的能力.前文曾经提到,S. G. Brush(就是翻译 L. Boltzmann 书《Lectures on Gas Theory》的那位)在多篇论文中认为,Gibbs 的"系综理论"才真正称得上"统计力学". R. K. Pathria 在《Statistical Mechanics》一书的"历史回顾"中也说过:"系综理论实际上可以称得上真正的统计力学."在《统计力学的基本原理》一书中,Gibbs 强调了运用"广义的"系综的重要性,并发展了多种系综的方案.在书的序言中,Gibbs 说:"如果我们放弃编造物质(分子)结构假设的种种企图,把统计的研究当作合理力学的一个分支,我们就可以避免最严重的困难."(Gibbs 的这番话,对当今的量子力学研究也很有启发!量子力学基础理论有多种"诠释",其中除"系综诠释"和"随机力学"外,其余几种"诠释"都不愿放弃"企图编造物质(分子)结构的过分要求",因而为 Einstein 和 de Broglie 等人所反对.)

继续编造物质(分子)结构假设的种种企图而不愿接受"系综理论"的某些物理学家,其实未必聪明.

从原则上讲，根据给定系统的微观组分的纯 Hamilton 力学特性，用系综理论就可以计算出该系统的全部热力学量.从这一意义上来说，Gibbs 的“系综理论”是最为普遍适用的.

1.1.2 “系综”中的“系统”之间存在相互作用

E. Schrödinger 在《统计热力学》一书中说：“实质上说来，统计热力学中只有一个问题，即确定给定能量 E 如何分布在 N 个全同系统上.或许更确切地说，即由 N 个全同系统组成的一个系综，在给定了系综能量是一个常数 E 后，确定这 N 个全同系统的系综如何分布在这系综所可能处在的种种可能态上.这里的观念是系统之间有微弱的相互作用，并且微弱得使相互作用可以被忽略，因而可以谈到每一个系统的‘私有’能量，并且这 N 个系统的‘私有’能量之和就等于系综的能量 E.”“早先而且比较质朴的观点是把这个数学结果应用于 N 个实际存在的物理系统，这些系统处于实际的物理相互作用之中……”Gibbs 的系综理论“有它内在的优点，可以十分普遍地应用于所有各物理系统……这时 N 个全同系统是我们实际讨论的那个系统，亦即实际安置在实验桌上的那个宏观事物的想象复制品.”Schrödinger 强调，“为了明显的理由，以后我们将断然地赞同其中一种态度.”

Schrödinger 所说的“系统之间有微弱的相互作用”，就是在本书下文 1.5 节中提及的“隐关联”，至于这种“隐关联”是否“微弱”，则要由计算确定.

Schrödinger 关于“想象复制品”的说法，显然是对“系综”中的“系统”的一种简略的说法，也许还有认识论上的误解.

1.1.3 “系综”和“系统”之间的区别和联系

“系综”是由 N 个有着“隐关联”相互作用的全同“系统”(system)组成的(全同的“系统”之间没有“显关联”相互作用，但不可避免地存在“隐关联”相互作用).原则上说，N 数越多越好.

关于“显关联”和“隐关联”概念的引入和阐述，将在下文 1.5 节中详述.

“系统”可以是一个粒子(分子)，也可以由几个粒子(分子)或一群粒子(分子)组成.几个粒子(分子)或一群粒子(分子)之间可以有“显关联”相互作用，也可以没有“显关联”相互作用.粒子(分子)之间没有“显关联”相互作用的“系统”，也可以不用“系综理论”而用 Maxwell 的最可几理论和 Darwin-Fowler 的平均值理论来处理.

于是，“系综理论”是最一般的统计力学方法.

“系综理论”中的“系统”与“系统理论”中的“系统”，不是指同一件事.吴大猷先生在《热力学，气体运动论及统计力学》(联经出版事业公司，1977；科学出版社，1983)一书中说：“前此我们称一个气体(或一块金属)为一个‘系’(system)，一个‘系’由许多分子组成.我们引入一个系综的观念，一个系综乃是相像的许多(巨观上)相

同的'系'构成的."吴大猷先生这里所说的"系"就是"系统",他所说的"前此"就是指在 Maxwell 的最可几理论和 Darwin-Fowler 的平均值理论中,而"巨观上"就是"宏观上".

R. K. Pathria 在《Statistical Mechanics》一书的"历史回顾"中说过"为了导出一种合适的表述形式,我们可以把给定系统及该系统的无数'思维复本'(mentai copies)放在一起考虑,即考虑在相同的物理约束条件下一大群相同系统的集合(简称系综),尽管在任意时刻 t,该系综中各个系统的动力学状态是极其不同的……"其中的"给定系统及该系统的无数'思维复本'"就是吴大猷先生所说的"相像的许多(巨观上)相同的'系'"(当然二者是有明显差别的)."思维复本"的说法,同样有认识论上的误解.

但是,值得注意的是,"系综"之间不能存在"显关联"相互作用(如果存在"显关联"相互作用的话就不再是可以进行统计的"系综"),而"系综"中每个"系统"(如分子)之间可以存在"显关联"相互作用.

然而,"系统理论"中的"系统"之间,是不允许存在"显关联"相互作用的.

因此,为了方便,有时候将有"显关联"相互作用的几个粒子(分子)或一群粒子(分子)称为"一个系统",而将原先的系统改称为"系综".

"系综"中的"系统"与整个"系综"之间的关系,类似于"白马非马"中的"白马"与整个"马"概念之间的关系.

"白马非马"是中国战国时期著名"名家"人物公孙龙所创.曾经有一个故事说他牵着一匹白马过关卡,守关的卫士令他缴纳关税,公孙龙却一口回绝道:我为什么要缴税?我牵的又不是马,是白马,白马非马.卫士争辩说:白马也是马,理所当然要缴税.接下来公孙龙反问对方:如果白马是马,为什么要叫白马不叫马?此即中国哲学史上有名的"白马非马"悖论的由来."白马非马"这句话在逻辑学上指的是"马"、"白"、"白马"这三者的内涵、外延、共相各不相同.

"白马非马"中的"白马"与整个"马"概念之间的联系与区别,就是"系综"中的"系统"与整个"系综"之间的联系与区别的哲学比喻."马"的概念是"一般",是"共性";"白马"的概念是"特殊",是"个性"."共性"存在于"个性"之中,无"个性"即无"共性","共性"是"个性"的"辩证和".由于事物范围的扩大和发展,在一定场合为"共性"的东西(例如"系统理论"中的"系统"),在另一一定场合则变为"个性"(例如"系综理论"中的"系统");而在一定场合为"个性"的东西(例如"系综理论"中的"系统"),在另一一定场合则变为"共性"(例如"系统理论"中的"系统"),当然还必须满足理论上的要求(例如不能有"显关联").

1.1.4 引入"系综理论"的必要性

将统计力学从"粒子"描述(Lagrange 描述)转换成"系综"描述(Euler 描述)除了

有充分的理由外，还存在必要的理由. 由于（“粒子”描述或“Lagrange 描述”的）Maxwell 的最可几理论和 Darwin-Fowler 的平均值理论根本无法用来处理无限多自由度问题和分子间存在“显关联”相互作用的问题，更无法用来处理非平衡态的问题（非平衡态的问题实际上也是无限多自由度问题），因此必须引入（“系综”描述或“Euler 描述”的）Gibbs 的系综理论. 只有使用了系综理论，才可以使处理分子之间有“显关联”相互作用的问题和量子统计问题成为可能. “统计力学”这一名称就是 Gibbs 为解决这些问题而提出来的.

由此可以得出结论：粒子（分子）之间存在“显关联”相互作用，是应用“系综理论”的充分必要条件.

在 Gibbs“系综理论”的统计力学建立起来之后，实际上 Maxwell 最可几理论的统计力学和 Darwin-Fowler 平均值理论的统计力学已没有必要再存在了，它们之所以在教科书里出现，完全是出于教学的需要和作为比对的需要. 但是，在最初讨论统计力学的基本方法尤其是寻找“统计权重”的时候，还必须借重“粒子”描述的 Maxwell 的最可几理论和 Darwin-Fowler 的平均值理论.

1.1.5　“系综理论”相当于流体动力学中的“Euler 描述”

Gibbs 的“系综理论”相当于流体动力学中的“Euler 描述”，Gibbs 的统计力学相当于“相空间”中的不可压缩流体动力学. 除此之外，统计力学与流体动力学之间还有着千丝万缕的联系：无论在概念的借用方面，还是在计算方法、计算结果的相互参考方面. 实际上，流体动力学本身就是用来处理无限多自由度问题和分子间存在“显关联”相互作用的问题的，也是用来处理非平衡态问题的. 正是由于这一值得深思的并具有实质性的联系，使得正确的统计力学必然是系综理论的.

1.1.6　平衡态统计力学中的“系综”应被理解为“动态系综”的一个特殊情况

流体动力学中的 Euler 描述是一种“动态系综”，上一时刻通过“控制区域”的流体分子群与下一时刻通过“控制区域”的流体分子群是完全不同的两群，而无限长时间内通过“控制区域”的流体分子群就有无穷多个. 这样的“系综理论”比较容易理解.

在平衡态统计力学中，由于平衡态不随时间而变，某些人对如此的“系综”就产生怀疑了，认为系统没有变，“事实上是只有一个物体，没有无限多个.”实际上这个思维上的“坎儿”很容易跨过去：只要将平衡态理解为“动平衡”就可以了！实际上所有的“热平衡”都是“动平衡”！虽然气体分子是平衡态，但上一时刻通过“控制区域”的具体分子与下一时刻通过“控制区域”的具体分子是完全不一样的！

李政道先生在《对称，不对称和粒子世界》一书的“序”中说了一个故事：

毛泽东主席问：“告诉我，为什么对称性会是这么重要.”

那天早上，大约 6 点钟，我在北京饭店房间的电话意外地响了，电话通知我说毛

主席想在中南海的住地、从前的皇宫内接见我.更令我惊奇的是毛主席见到我后第一件想知道的事竟是物理学中的对称性.

在我们的会见中,我是唯一的客人,一个小茶几放在我们的扶手椅之间,上面有些小本子和铅笔,还有总是要有的绿茶.我把一支铅笔放在本子上,把本子推向毛主席的方向,然后再拉回来.铅笔开始向一个方向滚,然后滚回来.我指出,虽然运动很快停止了,然而从整体看这个运动过程有一种对称性.对称观念本身并没有静止的意思,它的普遍性远远超过了它通常的含义而广泛适用于从我们宇宙的产生到微观亚核反应的一切自然现象.毛主席欣赏这简单的演示,然后,他询问了有关对称性更深刻含义的一些问题以及其他的物理问题……

李政道先生在对毛泽东主席讲解"对称性"时所做的演示,正好说明了"所有的'热平衡'都是'动平衡'"! 甚至,若放开人类的逻辑思维能力,则可以很容易理解:所有的"平衡"包括最基础的"力学平衡",也都是"动平衡"!

1.1.7 关于"系综"的若干实例

1. 田长霖先生的小饭店实例

田长霖先生的小饭店比喻在前面0.4节中已经引述过了.第二个行家的统计方法就是"系综理论"的,也即"Euler描述"的.

田长霖对"系综"的理解可以说是最透彻的,他的解释在所有的统计力学教科书中可以说是讲得最清楚的.

2. "铁打的营盘流水的兵"

"铁打的营盘流水的兵",其中"流水的兵"中的"兵"就是Lagrange描述,而"铁打的营盘"则是Euler描述."铁打的营盘"相当于流体动力学中的"控制区域","流水的兵"相当于流体动力学中的"流体小单元".Euler描述就是"系综理论".

3. 货币流向的统计

统计货币流向有两种方法:第一种方法是跟着每一张纸币走,第二种方法是计算每天的流出流进.第一种方法是Lagrange描述,而第二种方法是Euler描述,也就是"系综理论".

4. 国家对入境恐怖分子的监控

与以上相仿的,还有国家对入境恐怖分子的监控:用人盯人的战术要提高监控成本,而仅在重点单位或地区布防就可减少监控成本.前一种方法是Lagrange描述,而后一种方法是Euler描述,也就是"系综理论".

5. 工厂车间中的"流水线"

工厂产品的每一个"部件"都是"系统",而工厂车间中"流水线"上的每一个"岗位"则是"系综".为了提高生产效率,建设"流水线"是个好主意."部件"是Lagrange描述,而"流水线"上的"岗位"则是Euler描述.工人阶级的"先进性"之一就在于他们

掌握了优越的、基于“系综”理论的工作方法.

1.1.8 对“系综理论”的某些误解

但是,许多物理学家在理解什么是系综的问题上有错误的认识.例如,马上庚就说过:“Boltzmann 以后的统计力学,被 Gibbs 打扮了一下,成为今天的一般说法,也就是所谓‘系综’说.”“系综说是把一物体的平衡态想成一‘系综’,即无限多个结构相同的物体.每物体的相都是相空间中的一点.这些点分布在相空间内,可想成一‘理想气体’(每一点为一‘分子’),需要至少 e^N 个分子来定义其分布.”“平衡态的性质,是这系综的平均性质.这种抽象的看法,有很多好处,因为我们对每一团气体的流动、分布有相当强的直觉.Gibbs 因这想法,推出了不少有用的公式和应用结果.系综也成了传统的基本概念.”“不过这系综只是一个抽象的东西.事实上是只有一个物体,没有无限多个.这一点 Gibbs 本人在他书中也指出,但今天却常被忽略.系综这观念,只是数学观念,它并不能解决 Boltzmann 假设的问题.如果 Boltzmann 的‘遍历’被斥为不合事实,那这系综更是不合事实了.系综说的内容和 Boltzmann 假设相同,它把系综分散在活动范围.系综平均即活动范围平均.”“Gibbs 之后,许多学者企图把这系综观念更抽象化,或赋予更实在的意义.今天,最普遍的想法是以系综表示实验者对物体的知识,或‘不确定程度’.这种不确定的程度是看成一种‘事前概率’,也就是说,在观测之前,物体相有一个概率分布.”

从马上庚所说的“事实上是只有一个物体,没有无限多个”,“系综这观念,只是数学观念”这两句话可以看出,许多物理学家在谈到“系综”的时候,思想中仍拘泥于“粒子”(这与某些人在处理狭义相对论问题时仍念念不忘 Newton 的“绝对坐标系”的情况完全雷同),仍然不愿放弃编造物质(分子)结构假设的种种企图.(这与在量子力学中的情况如出一辙!)相比之下,如果换用流体动力学中的“Lagrange 描述”与“Euler 描述”之间的关系来思考问题,撇开编造物质(分子)结构假设的种种企图,就会豁然开朗.马上庚这种“一会儿是一个,一会儿又是许多”的说法,说明他对“系综”仍有误解;他不太明白什么是“系综”!

实际上,流体动力学中的“Lagrange 描述”与“Euler 描述”之间有时候是可以相互转换的,因此并不妨碍“物体是由分子-原子组成的”这种普遍认同的本体论认识.

此外,马上庚所说的“不确定程度”也并不是不可理解的.对任意力学量作 Fourier 展开(B. J. Fourier,1768～1830),都会出现“不确定程度”.所谓“Fourier 展开”,仿佛就是对“粒子”作“系综”处理,而“展开”本身,就是两种描述之间的另一种转换关系.

对“系综理论”不理解的物理学家还有不少,比如 W. Pauli(1900～1958)在《Pauli Lectures on Physics 4:Statistical Mechanics》(MIT Press,1973;中译本《泡利物理学讲义 4:统计力学》,人民教育出版社,1982)一书中就说过:“尽管 Boltzmann

观点带来困难,但 Gibbs 的概念在物理上更不令人满意.根据这个理由,我们将采取 Boltzmann 的观点."一贯具有批判态度、聪明一世的 Pauli,竟然说出这种误解极深的话来,实在让人瞠目结舌、匪夷所思,这可能与他在量子力学中希望 Schrödinger 方程是描述"粒子"的 Copenhagen 诠释主张有关吧?

又如 M. von Laue(1879～1960)在《Geschichte der Physik》(Athenäum-Verlag Bonn,1950;中译本《物理学史》,商务印书馆,1978)一书中也说过:"我们在这里看到了 Boltzmann 的方法比 Gibbs 的统计力学的优越性,虽然 Gibbs 的统计力学不仅仅适用于气体,而且它常常更容易处理并同样导出均分定理."von Laue 话中所说的"Boltzmann 的方法",实际上就是那些"不愿放弃编造物质(分子)结构假设的种种企图".von Laue 是坚定的相对论者,但在统计力学的大是大非问题上如此缺乏想象力和判断力,这是十分让人沮丧和十分令人遗憾的.

1.1.9 "系综理论"既是方法论又是世界观

"系综理论"提出之初纯粹是为了解决统计方法上如何处理"系统"之间存在(显关联)相互作用的问题,纯粹是"方法论"问题,然而时至今日尤其是在讨论了量子力学的诠释问题之后,物理学家发现"系综理论"中关于"放弃编造物质(分子)结构假设的种种企图"、"尽管写出的 Hamiltonian 是一个'系统'的但分布函数或'配分函数'却是整个'系综'的"这样一些结论,是完全普遍的.在这些普遍性的结论背后,是自然界对物理学家的深刻启示:任何一个数学方程式都不可能同时既描述粒子结构又描述系综分布.如果物理学家企图同时既描述粒子结构又描述系综分布,那就必须用到两个数学方程式,而且这两个数学方程式必须以一种特定的方式相联系.实际上,广义相对论中的"Einstein 场方程"和与之相关的"短程线方程"就已经为物理学家给出了示范.

在量子力学发展史上也有类似的事件:1952 年左右,J.-P. Vigier 就曾提醒 L. de Broglie(1892～1987)注意广义相对论中的"Einstein 场方程"和与之相关的"短程线方程"之间的关系,de Broglie 由此重新拾回了他 1927 年发表的"双重解理论".

量子力学的 6 种主要"诠释",实际上可以分为两大类(也就说两大"主义"):第一类主义是 Lagrange 描述的,包括 Copenhagen 诠释、标准诠释、"大千世界诠释"和量子势诠释;第二类主义是 Euler 描述的,包括统计系综诠释和随机诠释. Lagrange 描述强调"单个粒子",Euler 描述强调"系综".

de Broglie 的"双重解理论"将"单个粒子"和"系综"综合起来考虑,其实是很高明的,难怪 Einstein 认为"双重解理论"是一种创新.

首先,如果结合"量子电动力学"或"量子场论"来考虑量子力学,则"强调单个粒子"是完全没有必要的,因为"量子电动力学"或"量子场论"是 Euler 描述的而不是 Lagrange 描述的.在"量子场论"中有这么一句话:"现在,我们把量子力学波函数的

几率诠释统统放弃,它不再被看成几率幅,它也不再是一个微观粒子的态函数,我们把它看成是和 Maxwell 方程一样描写连续波动运动的经典波动方程式……进行二次量子化……"这实际上等于承认"非相对论量子力学"中将 Schrödinger 方程理解为描述"单个粒子"的基本方程的说法并不可靠、并不对.

其次,关于 Böhm(D. Böhm,1917～1992)的量子势诠释,如果将描述"单个粒子"的 Newton 方程作为描述流体动力学的 Euler 方程来理解,将"单个粒子"的"量子势"理解为流体动力学中的"量子焓"(如高林武彦(T. Takabayasi,1919～1999)所说),则这种诠释也可被改写为 Euler 描述的.

此外,关于 H. Everett III(1930～1982)的"大千世界诠释",它实际上是在坚持 Schrödinger 方程是描述"单个粒子"的同时,参考了系综诠释之"系综是微观结构和宏观性质完全相同但彼此独立的大量系统的集合"的思想而提出来的一个怪胎.

因而,撇开 de Broglie 的"双重解理论"不说,在量子力学的6种主要"诠释"中,Euler 描述的统计系综诠释最为"苗条",这也正是 Einstein 肯定它的理由.

"系综理论"中的数学表达式只能描述系综分布而不能描述粒子结构.这就是世界观,也就是哲学.

1.2 统计力学的基本假设

1.2.1 公设

基本假设,在 Euclid(约前330～前260)的《几何原本》中被称为"公设".Euclid 的《几何原本》共13卷467个命题,在其第一卷中引入23个定义、5个公理、5个公设.这5个公设分别是:① 直线公设;② 线段无限伸长公设;③ 同心圆公设;④ 直角公设;⑤ 平行线公设.I. Newton 的《自然哲学的数学原理》共3卷193个命题(还有82个问题、111个定理和47个引理),在其第一卷的卷首引入了三大定律6条推论.Newton 三大定律实际上就是经典力学中的"公设".这种被称为"公理体系"的写作方式一直延续到量子力学,有些量子力学教科书开宗明义就引入5个公设.

李政道在其名著《统计力学》一书中对统计力学的公设体系十分重视.李政道说:"物理学的研究目的是探求自然界的基本原理,这种基本原理是简单的,其数学表达式也不一定复杂,但其应用的领域一定很广泛.统计力学就具备这一特点.现在我们就从统计力学的基本假设开始."

1.2.2 统计力学系综描述的三大公设

平衡态统计力学最初使用的五大公设是:① 大数公设;② 全同性公设;③ 等几

率公设;④ 遍历性公设;⑤ Boltzmann 的熵公设.(见附录 A)

引入“系综理论”后,统计力学的基本公设将发生变化.

1. 系综公设

统计系综(ensemble)是由大量的性质完全相同的力学系统(system)组成的,而这些力学系统各处于不同的且互不相关(没有“显关联”)的微观运动状态.

几乎所有的统计力学教科书中都是这么来定义“系综”的,但是这种定义仍然相当含糊,使很多人无法理解,难怪马上庚要说“不过这系综只是一个抽象的东西.事实上是只有一个物体,没有无限多个……系综这观念,只是数学观念,它并不能解决 Boltzmann 假设的问题”.

要正确理解“系综”这一新的概念,最好的方法就是参考田长霖的说法,即认定“系综理论”就是流体动力学中的 Euler 描述.而且最好一开始就设想为“非定常”的流体动力学,并将“定常”作为“非定常”的特例来处理,或者将“定常”理解为热力学中的“热动平衡”.众所周知,Euler 描述的流体动力学中,流场每一空间点(被称为“控制区域”)处的“微小流团”并不固定,它是随时间而不同的.但是,此空间点处的“微小流团”的流速 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r},t)$ 即此时(t)此地($\boldsymbol{r}$)的流速却是不变的,可测量的,它表示所有流经该空间点处的“微小流团”的速度.只要初始条件和边界条件确定,它就是确定的.这里的“各空间点处的‘微小流团’”就相当于系综理论统计力学中的“系统”,而全部时间范围内此空间点处的“微小流团”的“集合”就是“系综”.“系统”不是一个,而是每一时刻都有一个,在一段时间内应该是无穷多个,在这一时刻是这一个,在下一时刻是另一个.由于初-边条件都一样,所以“这一时刻的这一个”和“下一时刻的另一个”是相同的,任意选定一个即可代表全体.如果与时间无关,则问题就是“热动平衡”,因而显得更简单.其相关的对应,就是平衡态统计力学.由此可以看出,系综中的每一个系统,只不过是不同时刻、条件相同的无穷多个系统中的一个代表而已.

这种想法虽然古怪,但计算起来确实方便,就像在流体动力学中一样.流体动力学中之所以用 Euler 描述,而不用 Lagrange 描述,其原因就在于此.

根据系综公设,必然有如下结果:

(1) 系综中的各系统必然全同.

在“系综公设”前提条件下,“全同性公设”是当然成立的,因为“系综”中的每一个“系统”都是相同的.

至于对运动规律服从量子力学的系统,当然亦应分为“Bose 子”和“Fermi 子”(E. Fermi,1901～1954)来处理.

(2) 保守力学系统的系综平均值必然等于其实验观测值.

保守力学系统的“系综平均值”就是其理论计算值,而其实验观测值就是此保守力学系统的“时间平均值”.由系综公设,因为“系综平均值”等于“时间平均值”,所以

在"系综公设"前提条件下,"统计等效公设"也是当然成立的.

2. 等几率公设

对于平衡态下的系综,其每一个可能的微观运动状态出现的几率相等.

这一条公设与引入系综理论前基本相同,须要注意的是"平衡态"和"系综".

李政道在《统计力学》一书中说,等几率公设"就是统计力学平衡态的唯一基本假设".李政道的这一说法是建立在"系综理论"前提条件下以及如下 Boltzmann"熵计算公设"是当然成立的前提条件下的.

L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz 说过另一番话:"统计独立性意味着,一个子系统(即'系综理论'中的'系统')所处的状态绝不影响其他子系统处于不同状态的几率."Landau 和 Lifshitz 此话的意思系指,在应用"等几率公设"时还要注意统计学中的"统计独立性".

3. 熵计算公设

Boltzmann 的"熵计算公设"可以与"Newton 将动量的时间变化与力等同起来"和"Einstein 将度规张量等同于空间的几何性质,又等同于引力场的势"的思维飞跃相比美.汤川秀树(《岩波讲座:现代物理学基础》之《古典物理学 II》,岩波书店,1978;中译本《经典物理学(II)》,科学出版社,1986)在谈到广义相对论时说过:"作为广义相对论的第二个假定,Einstein 认为这个度规张量一方面应该表示空间的几何性质,另一方面,又应当成为引力场的势.换言之,他把 4 维空间的几何性质同万有引力这一物理量,看来毫不相干的两个概念或量等同起来.这是物理学思维上的很大飞跃,这可同 Newton 将动量的时间变化与力等同起来,以及 Boltzmann 将宏观状态的熵和微观状态的数目等同起来的情况相匹敌,或者可以说,有过之而无不及."

在系综理论下,"熵公设"("Boltzmann-Planck 公式")将演变成几种不同的形式.但是以下除第一种形式外的后几种"Boltzmann-Planck 公式"(M. Planck, 1858～1947)并非系综理论中的熵的定义式,只有第一种形式 $S=-k_{\mathrm{B}}\int\rho\ln\rho\mathrm{d}\Omega$ 才是系综理论中的熵的定义式.

(1) 对于微正则系综、正则系综和巨正则系综来说,若对应于能量 ε 的统计几率(或统计系综的"数密度")为 ρ,则"熵计算公设"(Boltzmann-Planck 公式)成为

$$S=-k_{\mathrm{B}}\int\rho\ln\rho\mathrm{d}\Omega \tag{1.1}$$

实际上,(1.1)式不仅仅只是对微正则系综、正则系综和巨正则系综都正确(参阅 2.2 节),即使在"非平衡统计力学"中也是正确的.物理学史上,Boltzmann 就曾建议用 $H(t)=\int f(p,q,t)\ln f(p,q,t)\mathrm{d}\Gamma$ 的负值来定义非平衡状态的熵 S.

(2) 设在微正则系综和正则系综相空间中,能量壳层 $\varepsilon=E$ 所包围的体积(即能量小于 E 的"状态数")为 $\Omega(E,V,N)$,即

$$\Omega(E,V,N)=\frac{1}{h^{3N}}\Gamma(E,V,N)=\frac{1}{h^{3N}}\int_{0\leqslant\varepsilon\leqslant E}\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k \tag{1.2}$$

则“熵计算公设”(Boltzmann-Planck 公式)也可以是

$$S=k_{\mathrm{B}}\ln\Omega(\langle\varepsilon\rangle,V,N) \tag{1.3}$$

式中$\langle\varepsilon\rangle=E$.(1.3)式是最接近 Boltzmann 原始定义的“熵计算公设”,在 Boltzmann 的原始定义中 $S=k_{\mathrm{B}}\ln W$,W 是“热力学几率”.

值得注意的是“状态数”$\Omega(E,V,N)$与“热力学几率”W 之间的差别:在不一定是统计力学的一般情况下,“热力学几率”W 与“状态数”Ω 是两个不同的物理概念,而且严格说来大小也并不相等.但是在“最可几理论”和“平均值理论”两种统计力学中,一般用“热力学几率”W 来计算熵;而在系综理论的统计力学中,一般用“状态数”Ω 来计算熵,二者好像是一样的.原因是:从“数理统计学”的基本概念出发,W 一般呈 Gauss 分布,而能量小于 E 的“状态数”Ω 主要集中在 Gauss 分布曲线以$\frac{N}{2}$为对称中心的狭小峰值范围内.因此,“热力学几率”W 与“状态数”Ω 之比近似等于 1.通常,没有必要刻意区分这二者.

李政道认为,“各相同相空间状态”Ω 具有“相同的几率”W,是 J. W. Gibbs 的一个“最简单”的“假定”. R. K. Pathria 说:“令人惊奇的是,从 Ω 的量值和它依赖于参数N,V 和E 的性质,我们可以推导出给定系统的全部热力学特性.”换言之,在“系综理论”的统计力学中,以(1.3)式代替 $S=k_{\mathrm{B}}\ln W$ 是 Gibbs 所定义的,其正确性已由导出的全部热力学结果所证明.

(3) 在微正则系综和正则系综中,设相空间的体积为 $\Gamma(E,V,N)$,即

$$\mathrm{d}\Gamma(\langle\varepsilon\rangle,V,N)=\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k \tag{1.4}$$

则 $\mathrm{d}\Gamma$ 与 $\mathrm{d}\Omega$ 之间的关系是:若考虑 W. Heisenberg 的“测不准关系”,则是 $\mathrm{d}\Omega=\frac{\mathrm{d}\Gamma}{h^{3N}}$(见(1.2)式);若再考虑微观粒子的全同性,则是 $\mathrm{d}\Omega=\frac{\mathrm{d}\Gamma}{h^{3N}N!}$.式中 V 是系统的容积;N 是系统的总粒子数;p_k 和 q_k 分别为广义动量和广义坐标;ε 为“系统”的 Hamiltonian(在“系统理论”(即“近独立子系理论”)中,ε 为“分子”的 Hamiltonian,应注意二者的区别).

因而“熵计算公设”(Boltzmann-Planck 公式)也可以是

$$S=k_{\mathrm{B}}\ln\Gamma(\langle\varepsilon\rangle,V,N) \tag{1.5}$$

(4) 定义状态数密度为

$$D(\varepsilon,V,N)=\frac{\partial\Omega(\varepsilon,V,N)}{\partial\varepsilon} \tag{1.6}$$

则微正则系综和正则系综中的“熵计算公设”(Boltzmann-Planck 公式)由(1.3)式

就是

$$S = k_{\mathrm{B}}\ln[D(\langle\varepsilon\rangle, V, N)\delta\varepsilon] \tag{1.7}$$

(5) 在正则系综和巨正则系综中,配分函数 Z 和巨配分函数 $\widetilde{Z}$(或用 Ξ 表示)分别是

$$\begin{cases} Z = \int \exp(-\beta\varepsilon) D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \\ \widetilde{Z} = \exp\left[\sum_i z_i Z_i\right] = \exp\left[\sum_i Z_i \exp(\beta\mu_i)\right] \end{cases} \tag{1.8}$$

式中 $z_i = \exp(\beta\mu_i)$ 为组元 i 的易逸度或绝对活度,$\alpha_i = -\beta\mu_i$,μ_i 是组元 i 的化学势("热势"或"热力学势"),则由(1.1)式和

$$\begin{cases} \rho = \dfrac{1}{Z}\exp(-\beta\varepsilon) \\ \rho = \dfrac{1}{\widetilde{Z}}\exp\left[\beta\left(\sum_i \mu_i N_i - \varepsilon\right)\right] \end{cases} \tag{1.9}$$

可得到"熵计算公设"(Boltzmann-Planck 公式)是

$$\begin{cases} S = k_{\mathrm{B}}\left[\ln Z - \beta\dfrac{\partial \ln Z}{\partial\beta}\right] \\ S = k_{\mathrm{B}}\left[\ln \widetilde{Z} - \sum_i \alpha_i \dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial\alpha_i} - \beta\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial\beta}\right] \end{cases} \tag{1.10}$$

关于配分函数 Z 和巨配分函数 $\widetilde{Z}$ 以及(1.8)式和(1.9)式,将在 2.1 节中介绍.

一眼便可辨认出,上述(1.10)式在形式上就是 Legndre 变换.

通过这些等价于"Boltzmann-Planck 公式"的熵计算公式,可以方便地建立统计力学与热力学之间的联系(李政道在《统计力学》一书中说:"我们的目标是求出系统的热力学函数,如 Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能、熵,等等.").而且由于热力学公式是普遍成立的,反过来也证实了统计力学计算公式的正确性.在"系综理论"的以上几种熵计算公式中,最重要的是(1.1)式.

统计力学的"统计分布"规律,在"最可几理论"和"平均值理论"中是由 $S = k_{\mathrm{B}}\ln W$ 计算出来的,而在"系综理论"中就是由(1.1)式计算出来的,即

$$\begin{cases} S = k_{\mathrm{B}}\ln W & \text{最可几理论和平均值理论,或 Lagrange 描述} \\ S = -k_{\mathrm{B}}\int \rho\ln\rho\,\mathrm{d}\Omega & \text{系综理论,或 Euler 描述} \end{cases}$$

具体计算将在下文 2.1 节给出.

在以上 3 条公设中,系综公设是最主要的;有了这条公设,"全同性公设"和"统计等效公设"是当然成立的.因此,在引入系综理论后,独立的公设只有这 3 条,即"系综公设"、"等几率公设"和"熵计算公设".

在"非平衡态统计力学"中,"Boltzmann 的熵公设"将被"Boltzmann 方程"所

取代：

$$\frac{\partial f}{\partial t}+v_k\frac{\partial f}{\partial x_k}+\frac{F_k}{m}\frac{\partial f}{\partial v_k}=\iint(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}-ff^{(1)})g\Lambda(g,\chi)\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}v_k^{(1)} \qquad (1.11)$$

式中 $\mathrm{d}\Omega=2\pi\sin\chi\mathrm{d}\chi$，$g=|v_k-v_k^{(1)}|$，重复角标按 Einstein 约定求和(本书中，凡需要处，均应用 Einstein 求和约定书写).(注意：在本书第 5 章中，对 Boltzmann 方程(1.11)式作了完全“系综理论”的重新推导.)更有甚者，为了寻找“Boltzmann 方程”(1.11)式的理论根据，许多学者相信最基本的出发点应当是“Liouville 方程”.实际上，Boltzmann 方程可以由 Liouville 方程化为“BBGKY 方程链”并经合适的“截断”而得到.所以，取代“Boltzmann 的熵公设”的，最根本的应当是“Liouville 方程”.

1.3 Poincare 相空间体积不变性，Liouville 方程和 Liouville 定理

J. W. Gibbs 提出的“系综理论”中，认为“统计几率”或“归一化”的“统计权重”可以由 Liouville 的“相空间”的“数密度”ρ 得到，而 Liouville 的“相空间”的“数密度”，则与 Hamilton 力学有关.

Hamilton 力学中，在正则变换条件下保持形式不变的表达式有 3 个；其一为 Hamilton 的正则方程，其二为 Poisson 的括号(包括 Lagrange 的括号)，其三就是 Poincare 的相空间体积.

由 Poincare 相空间体积不变性可以得到 Liouville 方程和 Liouville 定理.

1.3.1 Poincare 相空间体积不变性

1. 几个名词

(1) 相空间(phase space)：以系统的 m 个广义坐标和 m 个广义动量为坐标轴的 $2m$ 维空间，被称为“相空间”，又被称为“Γ 相空间”.由此可知，“相空间”或“Γ 相空间”实际上是比位形空间更复杂的数学空间，而仍然不是物理空间.(与此相仿，由一个粒子的 3 个广义坐标和 3 个广义动量为坐标轴的 6 维空间，被称为“μ 相空间”.)

(2) 相点：系统在每一时刻的状态，可以用“相空间”或“Γ 空间”中的一个点来描述，这个点被称为“相点”.

(3) 相轨道：系统运动时，其“相点”在“相空间”或“Γ 空间”所划出的一道线，被称为“相轨道”.

(4) 相空间体积元

$$\mathrm{d}\Gamma=\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_m\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_m=\prod_{k=1}^{m}\mathrm{d}q_k\mathrm{d}p_k$$

仿照 Poincare，时髦的说法是将“相空间(phase space)”称之为“相流形(phase manifold)”．人们解释说，“space”是平直的，而“manifold”可以是弯曲的、只是“局域是平的”．其实并不尽然！

2．定理一

相空间体积在正则变换条件下是不变的，即

$$\prod_{k=1}^{m} \mathrm{d}\tilde{q}_k \mathrm{d}\tilde{p}_k = \prod_{k=1}^{m} \mathrm{d}q_k \mathrm{d}p_k \tag{1.12}$$

式中 $(\tilde{q}_k, \tilde{p}_k)$ 是新的正则变量．

众所周知，在积分学中，当被积函数的体积元由 $\prod_{k=1}^{m} \mathrm{d}q_k \mathrm{d}p_k$ 变换成 $\prod_{k=1}^{m} \mathrm{d}Q_k \mathrm{d}P_k$ 时，它们之间的变换关系是

$$\prod_{k=1}^{m} \mathrm{d}Q_k \mathrm{d}P_k = |J| \prod_{l=1}^{m} \mathrm{d}q_l \mathrm{d}p_l \tag{1.13}$$

式中 J 是 Jacobian(Jacobi 行列式；K. G. J. Jacobi，1804～1851)．换言之，定理一是要求证，在正则变换条件下 Jacobian 必须等于 ±1，即

$$|J| = \left| \frac{\partial(p_k, q_k)}{\partial(\tilde{p}_l, \tilde{q}_l)} \right| = 1 \tag{1.14}$$

这一点在正则变换条件下是显然的．

定理一的证明：

(1) 对只有 1 个自由度的系统，可以直接算出

$$J = \frac{\partial(p,q)}{\partial(\tilde{p},\tilde{q})} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial p}{\partial \tilde{p}} & \dfrac{\partial p}{\partial \tilde{q}} \\ \dfrac{\partial q}{\partial \tilde{p}} & \dfrac{\partial q}{\partial \tilde{q}} \end{vmatrix} = \frac{\partial p}{\partial \tilde{p}} \frac{\partial q}{\partial \tilde{q}} - \frac{\partial p}{\partial \tilde{q}} \frac{\partial q}{\partial \tilde{p}}$$
$$= [p, q]_{\tilde{p},\tilde{q}} = 1 \tag{1.15}$$

(2) 对有 m 个自由度的系统，这时要用到 Jacobian 的 4 个重要性质：

① “Jacobian 偏微分”$\partial(x_1, \cdots, x_m)$ 中，任意两个相邻的 x_k 与 x_{k+1} 交换位置时，此“Jacobian 偏微分”变号，即

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(u,v)}{\partial(y,x)}$$

② 在某种意义下，可将 Jacobian 看作一个“分式”，其“分子”和“分母”可以被同一个“因子”相乘或相除，即

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)/\partial(p,q)}{\partial(x,y)/\partial(p,q)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(p,q)} \cdot \frac{\partial(p,q)}{\partial(x,y)}$$

③ 当 Jacobian 的“分子”和“分母”中出现相同的“变量”时，可以将这个相同的“变量”从“分子”和“分母”中同时消去，而使原来的 Jacobian 化为变量较少的“新

Jacobian";而且,在进行一切微分运算时可将这些被消去的"变量"视为常数,即

$$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y$$

④ 对 Jacobian 的全导数,等于对所有 Jacobian 因变量的导数之和,即

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}\right] = \frac{\partial(\dot{u},v)}{\partial(x,y)} + \frac{\partial(u,\dot{v})}{\partial(x,y)}$$

Jacobian 的这 4 个重要性质在热力学中有广泛的应用.

【例 1.1】 已知:(x,y,z)是任意 3 个热力学量.

求证:链式关系

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

证:应用 Jacobian 的性质,立即有

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= \frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} \cdot \frac{\partial(y,x)}{\partial(z,x)} \cdot \frac{\partial(z,y)}{\partial(x,y)} \\ &= \left[-\frac{\partial(z,x)}{\partial(y,z)}\right] \cdot \left[-\frac{\partial(x,y)}{\partial(z,x)}\right] \cdot \left[-\frac{\partial(y,z)}{\partial(x,y)}\right] \\ &= -\frac{\partial(z,x)\partial(x,y)\partial(y,z)}{\partial(y,z)\partial(z,x)\partial(x,y)} = -1\end{aligned}$$

证毕.

回到定理一的证明.应用 Jacobian 的这 4 个重要性质,有

$$J = \frac{\partial(p_k,q_k)}{\partial(\tilde{p}_l,\tilde{q}_l)} = \frac{\dfrac{\partial(p_k,q_k)}{\partial(\tilde{p}_l,q_k)}}{\dfrac{\partial(\tilde{p}_l,\tilde{q}_l)}{\partial(\tilde{p}_l,q_k)}} = \frac{\partial(p_k,q_k)}{\partial(\tilde{p}_l,q_k)} \cdot \frac{\partial(\tilde{p}_l,q_k)}{\partial(\tilde{p}_l,\tilde{q}_l)} \tag{1.16}$$

再应用第四类正则变换的"母函数"$F_4(p_k,\tilde{q}_k,t)$及其变换公式

$$\begin{cases} p_k = -\dfrac{\partial F_4}{\partial q_k} \\ \tilde{q}_l = -\dfrac{\partial F_4}{\partial \tilde{p}_l} \end{cases} \tag{1.17}$$

可由(1.16)式得到

$$J = (-1)^m \frac{\partial\left(-\dfrac{\partial F_4}{\partial q_k}, q_k\right)}{\partial(\tilde{p}_l,q_k)} \cdot \frac{\partial(\tilde{p}_l,q_k)}{\partial\left(\tilde{p}_l, -\dfrac{\partial F_4}{\partial \tilde{p}_l}\right)} = \frac{\det\left(\dfrac{\partial^2 F_4}{\partial q_k \partial \tilde{p}_l}\right)}{\det\left(\dfrac{\partial^2 F_4}{\partial \tilde{p}_l \partial q_k}\right)} = 1 \tag{1.18}$$

由于行列式的"行"和"列"可以互换,于是,定理一的证明得以完成.

1.3.2 Liouville 方程

1. 定理二

当相空间中任何一个"控制区域"的边界点按照正则方程运动时,"控制区域"的体积在运动中不变.这里所说的"控制区域",就是"Euler 描述"中的"体积元"(它区别于真实物体的体积元).

(1) 定理二的证明

设相空间中任何一个"控制区域"的"体积元"在 t_0 时刻为 Γ_0,而在任意时刻 t 为 Γ,因而有

$$\Gamma = \int_{\Gamma} \mathrm{d}\Gamma = \int_{\Gamma_0} \frac{\partial(p_k, q_k)}{\partial(p_l^0, q_l^0)} \mathrm{d}\Gamma_0 \tag{1.19}$$

于是,其时间导数是

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{\Gamma} \mathrm{d}\Gamma = \int_{\Gamma_0} \left[\frac{\partial(\dot{p}_k, q_k)}{\partial(p_l^0, q_l^0)} + \frac{\partial(p_k, \dot{q}_k)}{\partial(p_l^0, q_l^0)}\right] \mathrm{d}\Gamma_0 \tag{1.20}$$

因为

$$\mathrm{d}\Gamma = \frac{\partial(p_k, q_k)}{\partial(p_l^0, q_l^0)} \mathrm{d}\Gamma_0$$

即

$$\mathrm{d}\Gamma_0 = \frac{\partial(p_l^0, q_l^0)}{\partial(p_k, q_k)} \mathrm{d}\Gamma \tag{1.21}$$

所以,将(1.21)式代入(1.20)式后得到

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{\Gamma} \mathrm{d}\Gamma = \int_{\Gamma} \left[\frac{\partial(\dot{p}_k, q_k)}{\partial(p_k, q_k)} + \frac{\partial(p_k, \dot{q}_k)}{\partial(p_k, q_k)}\right] \mathrm{d}\Gamma \\ &= \int_{\Gamma} \left(\frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} + \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k}\right) \mathrm{d}\Gamma = \int_{\Gamma} \left[\frac{\partial}{\partial p_k}\left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k}\right) + \frac{\partial}{\partial q_k}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k}\right)\right] \mathrm{d}\Gamma \\ &= 0\end{aligned} \tag{1.22}$$

式中 ε 是系统的 Hamiltonian,且

$$\begin{cases} \dot{p}_k = -\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial q_k} \\ \dot{q}_k = \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_k} \end{cases}$$

李政道在其名著《统计力学》一书中说:"在这里对'Hamiltonian' ε 的要求并无限制,它可能是很复杂的,但唯一要求就是热交换项可被忽略,以上的办法才是正确的."

由(1.22)式的 $\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}t} = 0$,立即有

$$\Gamma = \text{const.} \tag{1.23}$$

(2) 有关定理二的讨论

① 定理二是 Poincare 相空间体积不变性在“统计系综”概念下的补充.在证明“Poincare 相空间体积不变性”即定理一时,没有用到“统计系综”的概念.换言之,它无论是对“Lagrange 描述”还是对“Euler 描述”来说都成立.但是,定理二只对“Euler 描述”成立,也就是说只对“统计系综”成立.当然,“相空间”概念的成功应用,至今为止也只是在“统计系综”中.

② 定理二除了已证明统计“控制区域”的体积在运动中不变外,还证明了(用 Einstein 求和约定)

$$\frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} + \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} = 0 \tag{1.24}$$

上述(1.24)式实际上就是“相空间中的不可压缩条件”.

众所周知,流体动力学中的“不可压缩条件”是(用 Einstein 求和约定)

$$\frac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0 \tag{1.25}$$

将(1.25)式推广到“相空间”中的形式就是(1.24)式.

2. Liouville 方程的推导

每一门“精密科学”都必须有一两个基本方程.统计力学也必须有其基本方程.

“系综理论”的统计力学是 Euler 描述的,而 Euler 描述的最成功范例是流体动力学.因此在寻找或建立“系综理论”统计力学的基本方程时,参考流体动力学基本方程组的建立是十分自然的.

流体动力学的连续性方程和动量方程分别是(应用 Einstein 求和约定):

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \rho}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_k) = 0 \\ \rho\left(\dfrac{\partial v_k}{\partial t} + v_l \dfrac{\partial v_k}{\partial x_l}\right) = -\dfrac{\partial P}{\partial x_k} \end{cases} \tag{1.26}$$

式中 ρ 是流体的质量密度,P 为流体的压强,而 $v_k(k=1,2,3)$是流体的速度分量.

在“相空间”中,(1.26)式中的动量方程就是 $\dot{p}_k = -\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial q_k}$(其中 ε 是“系统”的 Hamiltonian).连同由 Legendre 变换(A. M. Legendre, 1752～1833)得到的方程 $\dot{q}_k = \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_k}$,就组成一对 Hamilton 正则方程.

与此同时,(1.26)式中的连续性方程可以被写成

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(v_k \frac{\partial}{\partial x_k}\right)\rho + \rho \frac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0 \tag{1.27}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} + \rho\frac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0 \tag{1.28}$$

将(1.24)式代入$\frac{\partial v_k}{\partial x_k}=0$(此时公式中物理量的物理意义亦作相应的代换),就得到“统计系综”的“数密度”(或“相密度”)ρ 所满足的方程:

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{1.29}$$

此即 Liouville 于 1838 年得到的“Liouville 方程”(Liouville 当时得到的这个方程只是数学形式,而没有任何物理学内涵尤其是“系综”的概念).

3. Liouville 方程的两种形式

因为

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + [\varepsilon,\rho] \tag{1.30}$$

式中$[\varepsilon,\rho]$为系统的“Hamiltonian”ε 与“统计系综”的“数密度”ρ 之间的“Poisson 括号”.所以将表达式(1.30)式代入 Liouville 定理(1.29)式后,就得到 Liouville 方程:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + [\varepsilon,\rho] = 0 \tag{1.31}$$

式中$[\varepsilon,\rho]=\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\frac{\partial\rho}{\partial q_k}-\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_k}\frac{\partial\rho}{\partial p_k}(k=1,2,\cdots,m)$.

有时为了方便,将方程(1.31)式等号两边同时乘以 $\mathrm{i}=\sqrt{-1}$,成为

$$\mathrm{i}\frac{\partial\rho}{\partial t} = \dot{L}\rho \tag{1.32}$$

方程(1.32)式也被称为“Liouville 方程”. 但必须提醒注意的是,在写出方程(1.32)式之前,已经将 ρ 的定义域由实数解析开拓到复数. 式中 $\dot{L}$ 被称为“Liouville 算符”(用 Einstein 求和约定):

$$\dot{L} = -\mathrm{i}\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\frac{\partial}{\partial q_k} + \mathrm{i}\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_k}\frac{\partial}{\partial p_k} \tag{1.33}$$

写成(1.32)式形式的“Liouville 方程”,与量子力学 Schrödinger 方程十分相像,因此在计算时可以模仿 Schrödinger 方程的求解(见 I. Prigogine 的《Non-Equilibrium Statistical Mechanics》,InterScience Publishers,1962).

4. Liouville 算符的 Hermitian(厄密性)

所谓 Hermitian(译为“厄密性”;C. Hermite,1822～1901),就是指:若定义

$$l_{mn} = \int f_m{}^*(\dot{L}f_n)\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k \tag{1.34}$$

则

$$l_{mn} = l_{nm}{}^* \tag{1.35}$$

式中 $l_{nm}{}^*$ 是 l_{mn} 的"转置"的"复共轭"，(f_m, f_n) 是 (p_k, q_k) 的任意函数.

如果一个力学量的算符是 Hermitian 的，则此力学量的本征值是"实数". 所以，一个力学量是否 Hermitian，对力学量是否有物理意义很重要.

但是，还有一个比"Hermitian 算符"更重要的概念是"自伴算符"(或被称为"自共轭算符"、"超级大算符"，它要求 $\hat{F}\psi = \hat{F}^* \psi$，其中 $\hat{F}^*$ 是 $\hat{F}$ 的复数共轭). "自伴算符"一定是"Hermitian 算符"，但"Hermitian 算符"未必是"自伴算符". 数学上只能证明"自伴算符"的本征函数集是完备的，而不能一般性地证明"Hermitian 算符"的本征函数集也是完备的. 不过，对"有界算符"，自伴性等价于 Hermitian. 而对"无界算符"，自伴性强于 Hermitian. 在量子力学中有意义的，应该是"自伴算符"而不是"Hermitian 算符". 然而，一般不作深究时，量子力学中都是用 Hermitian 来代替自伴性的. 关于这个问题，本书点到为止，不再继续讨论.

现在来证明 Liouville 算符的 Hermitian. 用的方法是"分部积分"法：

$$
\begin{aligned}
l_{mn} &= \int f_m{}^* (\hat{L} f_n) \mathrm{d}p \mathrm{d}q = \mathrm{i}\int f_m{}^* \left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k} \frac{\partial f_n}{\partial q_k} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k} \frac{\partial f_n}{\partial p_k} \right) \mathrm{d}p_k \mathrm{d}q_k \\
&= \mathrm{i}\int \left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k} \right) \mathrm{d}p_k \int f_m{}^* \frac{\partial f_n}{\partial q_k} \mathrm{d}q_k + \mathrm{i}\int \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k} \mathrm{d}q_k \int f_m{}^* \frac{\partial f_n}{\partial p_k} \mathrm{d}p_k
\end{aligned}
\tag{1.36}
$$

对(1.36)式中的每一项都用"分部积分"法，并考虑到 (f_m, f_n) 在边界上等于零，即"被积分出去的项"可以忽略，可以得到

$$
l_{mn} = -\mathrm{i}\int f_n \left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k} \frac{\partial f_m{}^*}{\partial q_k} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k} \frac{\partial f_m{}^*}{\partial p_k} \right) \mathrm{d}p_k \mathrm{d}q_k = l_{nm}{}^* \tag{1.37}
$$

于是，正如前面所说，Liouville 算符是 Hermitian 的，其本征值是有物理意义的"实数". 从而，也可以看出，将 Liouville 方程写成(1.32)式的形式比将它写成(1.31)式的形式更具优越性.

5. Liouville 方程的"全 Poisson 括号"形式

Liouville 方程的"全 Poisson 括号"形式，系指将 Liouville 方程写成如下形式：

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k} \frac{\partial \rho}{\partial q_k} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k} \frac{\partial \rho}{\partial p_k} &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_\mu} \frac{\partial \rho}{\partial q_\mu} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\mu} \frac{\partial \rho}{\partial p_\mu} \\
&= [\varepsilon, \rho] = 0 \quad \begin{pmatrix} k = 1, 2, \cdots, m \\ \mu = 1, 2, \cdots, m+1 \end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{1.38}
$$

式中 $[\varepsilon, \rho] = \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_\mu} \dfrac{\partial \rho}{\partial q_\mu} - \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial q_\mu} \dfrac{\partial \rho}{\partial p_\mu}$ $(\mu = 1, 2, \cdots, m+1)$.

此中涉及"正则方程"的 $m+1$ 维位形表示(将时间维 t 写成 $m+1$ 维位形 q_{m+1}，或将对时间的导数 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}$ 换成对"原时"的导数 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}$. 在后一种情况下，Liouville 方程可以被改写为 $\dfrac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}\tau} = \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_\mu} \dfrac{\partial \rho}{\partial q_\mu} - \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial q_\mu} \dfrac{\partial \rho}{\partial p_\mu} = [\varepsilon, \rho] = 0$).

关于这一问题有两种处理方案.

(1) 第一种方案:将时间维作为第 $m+1$ 维位形

设

$$\begin{cases} q_{m+1} = \mathrm{i}ct \\ p_{m+1} = \dfrac{E}{\mathrm{i}c} \end{cases} \tag{1.39}$$

若 $\varepsilon = E$,且能量 E 与时间 t 无关,则立即可得 Liouville 方程的“全 Poisson 括号”形式.

这种方案似乎有点缺陷(主要是能量 E 与时间 t 之间的关系有时不一定“无关”,而且其中的速度并非严格的 $m+1$ 维速度).凡是涉及相对论的问题,必须首先检查一下“算符”和物理量是否是“协变”(即满足“相对论不变”)的,然后再进行演绎.此方案没有考虑到这一点.当然,也可以争辩说“(1.39)式不一定非是相对论的”.

(2) 第二种方案:引入“原时间隔”$\mathrm{d}\tau$

在经典力学中,“Hamilton 作用量”为 S.根据“de Broglie 向导公式”,广义动量 $p_\mu = \dfrac{\partial S}{\partial q_\mu}$,由 $\mathrm{d}S = \left(\dfrac{\partial S}{\partial q_\mu}\right)\mathrm{d}q_\mu = p_\mu \mathrm{d}q_\mu = 0$,可定义“特征面”或“等相位面”($S = \text{const.}$).此外,根据经典力学中(已省略)的分析结果,由于在“特征面”或“等相位面”上,$\mathrm{d}q_\mu // (\nabla_p \varepsilon) = \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_\mu}$,故可设“特征面”或“等相位面”上的“原时间隔”(有别于相对论中的“原时间隔”写法)为

$$\mathrm{d}\tau = \frac{1}{|\nabla_p \varepsilon|}\sqrt{\sum_{\mu=1}^{m+1}(\mathrm{d}q_\mu)^2} \tag{1.40}$$

式中 $|\nabla_p \varepsilon| = \sqrt{\left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_2}\right)^2 + \cdots + \left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_{m+1}}\right)^2}$.

(1.40)式与下列“特征线”方程组(“特征线”方程组的解用 $q_\mu(\tau)$ 表示;方程组相当于流体动力学中的“迹线方程”,“特征线”组成的面就是“特征面”$S = \text{const.}$)等价:

$$\frac{\mathrm{d}q_1}{\left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}\right)} = \frac{\mathrm{d}q_2}{\left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_2}\right)} = \frac{\mathrm{d}q_3}{\left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_3}\right)} = \cdots = \frac{\mathrm{d}q_{m+1}}{\left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_{m+1}}\right)} = \mathrm{d}\tau \tag{1.41}$$

(1.41)式就表示了“微分矢量”$\mathrm{d}q_\mu$ 与矢量 $\nabla_p \varepsilon$ 之间的平行关系.

一方面,在“特征面”($S = \text{const.}$)上作 ε 的变分,有

$$\delta\varepsilon = \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_\nu}\cdot\frac{\partial p_\nu}{\partial q_\mu} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\mu}\right]\delta q_\mu = 0 \quad (\mu,\nu = 1,2,\cdots,m+1) \tag{1.42}$$

利用恒等式(Maxwell 关系式)$\dfrac{\partial p_\nu}{\partial q_\mu} = \dfrac{\partial p_\mu}{\partial q_\nu}$,由上面(1.42)式可得

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_\nu}\cdot\frac{\partial p_\mu}{\partial q_\nu} = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\mu} \quad (\mu,\nu = 1,2,\cdots,m+1) \tag{1.43}$$

另一方面，由上述“原时间隔”$\mathrm{d}\tau$ 的表达式(1.41)式，又有

$$\frac{\mathrm{d}q_\mu}{\mathrm{d}\tau}=\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_\mu}\quad(\mu=1,2,\cdots,m+1)\tag{1.44}$$

再将此(1.44)式代入(1.43)式，就有

$$\frac{\mathrm{d}p_\mu}{\mathrm{d}\tau}=-\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_\mu}\quad(\mu=1,2,\cdots,m+1)\tag{1.45}$$

于是就有了 $m+1$ 位形(同时有 $m+1$ 动量)的“正则方程”(1.44)式和(1.45)式. 由“正则方程”(1.44)式和(1.45)式，可以解出“特征线”$q_\mu(\tau)$. 将它们一起代入通常的 Liouville 方程，就得到 Liouville 方程的“全 Poisson 括号”形式.

1.3.3 Liouville 定理

1. Liouville 定理的基础

由以上分析和推导可以看出，Liouville 定理的基础是：

(1) Poincare 相空间体积不变性(定理一)：相空间体积在正则变换条件下是不变的，即

$$\mathrm{d}\Gamma=\mathrm{d}\widetilde{\Gamma}\tag{1.46}$$

这里所指的“在正则变换条件下”，包括系统在运动时广义动量 p_k 和广义坐标 q_k 在“无穷小变换”($p_k+\dot{p}_k\mathrm{d}t, q_k+\dot{q}_k\mathrm{d}t$)下的正则变换(关于这一点在《经典力学》中已有证明).

(2) 当相空间中任何一个“控制区域”的边界点按照正则方程运动时，“控制区域”的体积在运动中不变(定理二)，即

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}t}=0\tag{1.47}$$

(3) “统计系综”的概念：所谓“系综”，就是在“相空间”的某一“控制区域”中，不同时刻大量宏观性质完全相同的力学“系统”的集合. 这在前面已经讨论过了. 根据“统计系综”的理论，系综中的粒子数 $\mathrm{d}N$ 是不变的，即

$$\mathrm{d}N=\text{const.}\tag{1.48}$$

2. 有关 Liouville 定理和 Liouville 方程的讨论

(1) Liouville 定理

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=0$$

中，ρ 为“统计系综”的“数密度”(或“相密度”)，即

$$\rho=\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\Gamma}$$

根据(1.46)式或(1.47)式和(1.48)式，得到(1.29)式的结论是显然的.

(2) 对于“统计系综”来说，“相空间中的不可压缩条件”是(1.24)式；对于流体动

力学来说,“不可压缩条件”是(1.25)式.在这两种“不可压缩条件”下,都有

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0$$

但由于“相空间中的不可压缩条件”是“无条件”的,因而“Liouville 定理”必然成立.由此可以看出,“系综理论”的统计力学,就是“相空间”中的流体动力学,而且是满足“不可压缩条件”的流体动力学.还可以由得到的 Liouville 方程看出,“系综理论”就是流体动力学中的“Euler 描述”.

(3) 与 Liouville 定理对应的 Liouville 方程是“系综理论”统计力学的基本微分方程.原则上讲,所有统计力学次级问题的基本方程都可以被从 Liouville 方程推导出来,而所有的统计分布也可以从求解 Liouville 方程中被得到.

(4) 对有耗散力的力学系统(如以下例 1.2 情况)而言,Liouville 定理不再成立.这反过来说明,在统计力学中微观粒子之间的相互作用已被先验地假定为可逆的.

(5) 此外,李政道在《统计力学》一书中说:Liouville 定理对经典统计力学有两个作用:① Liouville 定理对等几率假设是个有力的支持.相空间中一个系统的不同微观状态相当于相空间的相点.如果这些相点在某一时刻是均匀分布的,则任何时刻也是均匀的,既不会扩张,也不会缩小.这是相密度守恒的自然结果.相密度的物理意义又是表示在某时刻在相等的体积内找到的几率量度.所以,密度不变即表示等几率假设是成立的.② Liouville 定理可以推论有 Poincare 周期存在.

(6) 在量子统计力学中,经典 Liouville 方程将被“量子 Liouville 方程”所取代.在相对论条件下,Liouville 方程的形式也有所改变(可参阅 S. R. de Groot, W. A. van Leeuwen and Ch. G. van Weert.《Relativistic Kinetic Theory》, North-Holland Pub Co., 1980).相对论 Liouville 方程可以被写成“全 Poisson 括号” $\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_\mu}\frac{\partial \rho}{\partial q_\mu} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\mu}\frac{\partial \rho}{\partial p_\mu} = [\varepsilon, \rho] = 0$ 的形式.

(7) 从 Liouville 方程(1.31)式或(1.32)式中可以发现,系统的“Hamiltonian” ε 已经进入了方程,亦即“统计系综”的“数密度”(或“相密度”) $\rho = \rho(\varepsilon)$.正是由于“系统的‘Hamiltonian’ ε 已经进入了方程”,才使得“系综理论”的(或“Euler 描述”的)统计力学有能力处理“系统”之间存在(显关联)相互作用的问题(在这类问题中,“显关联相互作用”是作为“势能”出现在“系统的‘Hamiltonian’ ε”之中的).这就是所以要引入“系综理论”的统计力学的原因所在.同时也说明了 Maxwell-Boltzmann“最可几”统计力学中“粒子按动能的统计分布”的形式之所以对引入“系综理论”的统计力学具有启发意义的原因.系统的“Hamiltonian” ε 进入“统计系综”的“相密度” $\rho = \rho(\varepsilon)$ 这一事实说明了,“统计力学”实际上就是“经典力学”与“统计学”的结合.同时说明了,单个系统的确定的因果性(由“Hamiltonian” ε 表示)与整个系综“存在的”(或“预测的”)几率性(由相密度 $\rho = \rho(\varepsilon)$ 表示)是可以有机地统一在一起的.

(8) Liouville 方程(1.31)式或(1.32)式中系统的“Hamiltonian”ε,包括外场势能和更为重要的系统(或分子)之间的“显关联”相互作用势能.就这一点而言,“系综理论”统计力学中的“Hamiltonian”ε 要比 Maxwell-Boltzmann“最可几理论”统计力学之中的“Maxwell-Boltzmann 分布律”里的 $\varepsilon_k+\varepsilon_p$ 来得优越.具有“显关联”相互作用势能的“分子群”不可能再是“单个粒子”,必须用“系统”来称呼它们(或者如 Landau 那样称呼它们为“子系统”).正是由于这一原因,Liouville 方程(1.31)式或(1.32)式的解(“相空间”的“数密度”)$\rho(\varepsilon)$,有必要被“升格”称为统计“系综”的分布.从而,对于处理有“显关联”相互作用势能的系统,提出 Euler 描述的“系综理论”是有其必然性的.

(9) 与 Liouville 定理对应的 Liouville 方程也可以被写成类似于 Schrödinger 方程的形式,但必须提醒注意的是,在写出这样的方程式之前,已经将“统计系综”的“数密度”ρ 的定义域由实数解析开拓到复数.

(10) (1.32)式形式的“Liouville 方程”与量子力学 Schrödinger 方程十分相像,但这种相像只是形式上的,仅此而已.因为 Liouville 方程是经典的,它允许“联合几率”的存在.而 Schrödinger 方程是量子的,由于 Heisenberg“测不准原理”它不允许“联合几率”的存在.

1.3.4 等离子体 Vlasov 方程

将 Liouville 方程应用于等离子体所得的方程,被称为“Vlasov 方程”.因此,只要将 Liouville 方程(1.31)式或(1.32)式中的 Hamiltonian 特定地写成

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}\left(p_k-\frac{e}{c}A_k\right)^2+e\varphi \tag{1.49}$$

得到的就是 Vlasov 方程.注意:由(1.49)式表示的 Hamiltonian 所对应的 Lagrangian,其广义势能部分 $e\left(\varphi-\frac{1}{c}\dot{q}_kA_k\right)$是“相对论的”,而动能部分$\frac{1}{2}m\dot{q}^2$则是“非相对论的”.一般说来,这样搭配是不合理的,应当全部是“相对论的”才对.

有时候,可以将 Liouville 方程还原成如下形式(用 Einstein 求和约定)

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\dot{q}_k\frac{\partial\rho}{\partial q_k}+\dot{p}_k\frac{\partial\rho}{\partial p_k}=0 \tag{1.50}$$

根据 Newton 第二定律,(1.50)式中的 $\dot{p}_k$ 可以被写成 $\dot{p}_k=F_k$;式中 F_k 是“Newton 力”.然后,将 Lorentz 力(H. A. Lorentz,1853~1928)代入其中:

$$F_k=e\left(E_k+\frac{1}{c}e_{kji}v_jB_i\right) \tag{1.51}$$

最后也能得到 Vlasov 方程(用 Einstein 求和约定):

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+v_k\frac{\partial\rho}{\partial x_k}+\frac{e}{m}\left(E_k+\frac{1}{c}e_{kji}v_jB_i\right)\frac{\partial\rho}{\partial v_k}=0 \tag{1.52}$$

式中(E_k, B_k)分别为电场和磁感."Vlasov 方程"是 A. A. Vlasov(1900~1946)于1938年提出来的."Vlasov 方程"不仅可被视为 Liouville 方程当 Hamiltonian 为带电粒子广义能量或总能量时的特例,而且也可被视为 Boltzmann 方程在无碰撞项时的特例. Vlasov 方程精确解既是 Liouville 方程的精确解之一,又是求解 Boltzmann 方程的初级近似.在20世纪70年代之前,尚没有关于 Vlasov 方程精确解的任何一例;20世纪70年代之后,才出现了一些在特殊情况下关于 Vlasov 方程的精确解.

当然,必须理解到,尽管 Hamiltonian(1.49)式或 Lorentz 力(1.51)式是描述一个"离子"的,但这个"离子"只不过是"全同离子"中的一个代表而已.整体而言, Vlasov 方程也是描述"系综"的.

在有些问题中,如果有两种"离子",则必须分别写出相互关联的两个 Vlasov 方程,然后联立求解.

在另外一些问题中,如果电场和磁感(E_k, B_k)未知,这时候就必须将 Vlasov 方程与经典电动力学中的 Maxwell 方程组联立在一起求解.

1.3.5 系综平均

若一个力学量 O 的自变量是 p_k 和 q_k(该力学量对于处在不同微观态的各个系统来说可能不尽相同),则力学量 O 的系综平均$\langle O\rangle$是

$$\langle O\rangle = \frac{\int O(p_k, q_k)\rho(p_k, q_k, t)\mathrm{d}\Gamma}{\int \rho(p_k, q_k, t)\mathrm{d}\Gamma} = \frac{\int O(p_k, q_k)\rho(p_k, q_k, t)\mathrm{d}\Omega}{\int \rho(p_k, q_k, t)\mathrm{d}\Omega} \tag{1.53}$$

式中$\int \rho(p_k, q_k, t)\mathrm{d}\Omega = 1$,而

$$\mathrm{d}\Gamma = \prod_{k=1}^{m} \mathrm{d}p_k \mathrm{d}q_k \tag{1.54}$$

如果$\rho(p_k, q_k, t) = \rho(p_k, q_k)$,即系综"数密度""不显含时间 t"时,满足方程(1.42)式的最简单的解是

$$\rho(p_k, q_k) = \rho[\varepsilon(p_k, q_k)] \tag{1.55}$$

式中$\varepsilon(p_k, q_k)$是"系统"的 Hamiltonian.在统计力学的"系综理论"中通常将"系统"的 Hamiltonian 也用$\varepsilon(p_k, q_k)$表示(注意,应区别于"系统理论"中的"粒子"的 Hamiltonian).

在平衡态统计力学中,(1.55)式最自然的形式是

$$\rho(p_k, q_k) \propto \exp\left[-\frac{\varepsilon(p_k, q_k)}{k_\mathrm{B}T}\right] = \exp[-\beta\varepsilon(p_k, q_k)] \tag{1.56}$$

这种系综被称为"正则系综".

【例 1.2】 已知:对于有耗散力的力学系统,正则方程为

$$\begin{cases} \dot{p}_k = -\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial q_k} - \dfrac{\partial D}{\partial \dot{q}_k} \\ \dot{q}_k = \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial p_k} \end{cases} \quad (k = 1, \cdots, m)$$

式中 ε 为系统的不含时的 Hamiltonian, D 为 Rayleigh(Lord Rayleigh,即 J. W. Strutt,1842～1919)耗散函数.

求证:(1) “统计系综”的“数密度”ρ 满足

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \rho\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial p_k \partial p_l}\right)\left(\frac{\partial^2 D}{\partial \dot{q}_k \partial \dot{q}_l}\right)$$

(2) $\dfrac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} \leqslant 0$.

证:(1) 在相空间中,因为有

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} &= \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} + \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} = \frac{\partial}{\partial p_k}\left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k} - \frac{\partial D}{\partial \dot{q}_k}\right) + \frac{\partial}{\partial q_k}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k}\right) \\ &= -\frac{\partial^2 D}{\partial p_k \partial \dot{q}_k} = -\frac{\partial^2 D}{\partial \dot{q}_k \partial \dot{q}_l}\left(\frac{\partial \dot{q}_l}{\partial p_k}\right) = -\frac{\partial^2 D}{\partial \dot{q}_k \partial \dot{q}_l}\left[\frac{\partial}{\partial p_k}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_l}\right)\right] \\ &= -\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial p_k \partial p_l}\right)\left(\frac{\partial^2 D}{\partial \dot{q}_k \partial \dot{q}_l}\right) \end{aligned}$$

所以,由连续性方程(1.26)式的第一式

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} + \rho \frac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0$$

可得

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \rho\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial p_k \partial p_l}\right)\left(\frac{\partial^2 D}{\partial \dot{q}_k \partial \dot{q}_l}\right)$$

(2) 由于 ε 为系统的不含时的 Hamiltonian 而 Rayleigh 耗散函数是广义速度 $\dot{q}_k$ 的二次齐次函数,所以

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} &= \dot{q}_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k}\right) + \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k}\left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k} - \frac{\partial D}{\partial \dot{q}_k}\right) \\ &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k}\frac{\partial D}{\partial \dot{q}_k} = -\dot{q}_k \frac{\partial D}{\partial \dot{q}_k} = -2D \leqslant 0 \end{aligned}$$

1.4 Liouville 方程的精确解

“Liouville 方程”是 J. Liouville 于 1838 年得到的. 它原来只是一个纯经典力学的运动方程,本身并无任何特殊假设,直到后来 1946 年左右 N. N. Bogoliubov、M. Born 和 H. S. Green、J. G. Kirkwood(1907～1959)以及 J. Yvon(被称为 BBGKY)将其用于讨论大量粒子的宏观(平均)效果(亦即将其用于讨论“系综平

均”)并进而讨论 Boltzmann 方程的理论基础之时，才具有重要的统计力学意义.

此外，Liouville 方程在讨论量子力学基础理论方面的意义亦非同小可. L. de Broglie 在《Une Tentative d'Interprétation Causale et Non-Linéaire de la Mécanique Ondulatoire》(Gauthier-Villars，1956；有中译本《非线性波动力学》)一书中就已指出，Liouville 方程的解类似于量子力学 Schrödinger 的解(模方). 另外，如前所述，量子力学系综诠释集大成者 L. E. Ballentine 在《Quantum Mechanics: A Modern Development》(World Scientific，1998，1999，2000，2001)一书中曾也断言："量子力学的经典极限总是经典的统计力学而非经典的质点力学."换言之，量子力学中的分布函数在经典极限下满足 Liouville 方程.

"Liouville 方程"的求解，实际上与经典力学中所讨论的"化动量正则变换"，"经典对易子"，"Poisson 括号"等内容都有关系.(见沈惠川《经典力学》，中国科学技术大学出版社，2006)

1.4.1 Liouville 方程的平凡解

这里所讨论的 Liouville 方程，是指(1.31)式，即

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + [\varepsilon, \rho] = 0 \tag{1.57}$$

当"数密度"为 ρ 的"系综"中的"系统 Hamiltonian" ε 不存在"显关联"时，Liouville 方程是关于"数密度" ρ 的一阶线性偏微分方程. 为此，可用"分离变量法"，将 ρ 写成

$$\rho = C\exp(-\beta\varepsilon)[1 + f(p_k, q_k)\exp(-m\omega t)] \tag{1.58}$$

式中 $\beta = \dfrac{1}{k_B T}$，k_B 为 Boltzmann 常数，T 为 Kelvin 温度；m 为总的自由度数；ω 为恒正常数，且具有频率的量纲. 而

$$\rho_0 = \exp(-\beta\varepsilon) \tag{1.59}$$

是 Liouville 方程的"平凡解".

"平凡解"(1.51)式满足"齐次 Liouville 方程"(Poisson 括号形式)：

$$[\varepsilon, \ln \rho_0] = 0 \tag{1.60}$$

实际上，任何 $\rho_0 = \rho_0(\varepsilon)$ 形式的解都满足齐次方程(1.60)式. $\ln \rho_0(\varepsilon)$ 的 Taylor 展开式的前两项可被写成

$$\ln \rho_0(\varepsilon) = A + B\varepsilon \tag{1.61}$$

式中 A，B 为常数. 考虑到 $\ln \rho_0$ 必须无量纲以及 ρ_0 必须与 Maxwell 分布律相协调，再加上对边界情况(趋于零)的综合估计，应该有

$$B = -\beta = -\frac{1}{k_B T} \tag{1.62}$$

而常数 A 则可以被吸收到(1.58)式的常数 C 中去.

1.4.2 关于 $f(p_k,q_k)$ 所满足的方程

将(1.58)式代入 Liouville 方程(1.57)式,可得

$$[\varepsilon,\ln f] = m\omega \tag{1.63}$$

令

$$\varphi = \ln f \tag{1.64}$$

则方程(1.63)式成为

$$[\varepsilon,\varphi] = m\omega \tag{1.65}$$

利用 Poisson 括号的正则不变性(设$(\tilde{p}_k,\tilde{q}_k)$为新的正则变量),又有

$$[\tilde{\varepsilon},\tilde{\varphi}]_{\tilde{p},\tilde{q}} = m\omega \tag{1.66}$$

即

$$\frac{\partial\tilde{\varepsilon}}{\partial\tilde{p}_k}\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial\tilde{q}_k} - \frac{\partial\tilde{\varepsilon}}{\partial\tilde{q}_k}\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial\tilde{p}_k} = m\omega \tag{1.67}$$

当然$(\tilde{\varepsilon},\tilde{\varphi})$与原来的$(\varepsilon,\varphi)$在数值大小方面是相同的,只不过自变量由$(p_k,q_k)$变换成$(\tilde{p}_k,\tilde{q}_k)$而已.

若 $\tilde{\varepsilon}$ 中所有广义坐标 $\tilde{q}_k$ 都是"可遗"的,则(1.67)式等号左边第二项为零. 于是,得到

$$\frac{\partial\tilde{\varepsilon}}{\partial\tilde{p}_k}\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial\tilde{q}_k} = m\omega \tag{1.68}$$

方程(1.68)式的解可以是如下两组中的任一组:

$$\begin{cases}\tilde{\varepsilon} = \omega(\tilde{p}_1 + \cdots + \tilde{p}_m)\\ \tilde{\varphi} = \tilde{q}_1 + \cdots + \tilde{q}_m\end{cases} \tag{1.69}$$

$$\begin{cases}\tilde{\varepsilon} = \tilde{p}_1 + \cdots + \tilde{p}_m\\ \tilde{\varphi} = \omega(\tilde{q}_1 + \cdots + \tilde{q}_m)\end{cases} \tag{1.70}$$

仔细研究一下就可发现,方程(1.68)式或者前面的方程(1.65)式,只不过是 Jacobian 等于 1 的方程的一种变化而已:

$$J = \frac{\partial(\tilde{p}_k,\tilde{q}_k)}{\partial(p_l,q_l)} = 1 \tag{1.71}$$

因此,求解 $f(p_k,q_k)$所满足的方程,实质上就是要求算出"经典对易子".

如果用"化动能正则变换",也可得到同样的结果.

1.4.3 Liouville 方程精确解举例

1. "重力势"系统 Liouville 方程精确解

此问题的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \frac{1}{2\mu}p^2 + \mu g q \tag{1.72}$$

其“化动量正则变换”已经算出来是

$$\begin{cases} \tilde{p} = \dfrac{1}{2\mu}p^2 + \mu g q \\ \tilde{q} = -\dfrac{p}{\mu g} \end{cases} \tag{1.73}$$

于是

$$f(p,q) = \exp\left[-\frac{\omega}{\mu g}(p_1 + \cdots + p_m)\right] \tag{1.74}$$

由于“非齐次线性微分方程”的通解等于“齐次线性微分方程”的通解加上“非齐次线性微分方程”的特解，因此将(1.74)式代入(1.58)式，就可以得到此类问题的 Liouville 方程精确解.

2. 谐振系统 Liouville 方程精确解

此问题的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \frac{1}{2\mu}p^2 + \frac{1}{2}\mu\omega^2 q^2 \tag{1.75}$$

其“化动量正则变换”已经算出来是

$$\begin{cases} \tilde{p} = \dfrac{1}{2\mu}p^2 + \dfrac{1}{2}\mu\omega^2 q^2 \\ \tilde{q} = \dfrac{1}{\omega}\arctan\left(\dfrac{\mu\omega q}{p}\right) \end{cases} \tag{1.76}$$

于是

$$f(p,q) = \exp\left[\arctan\left(\frac{\mu\omega q_1}{p_1}\right) + \cdots + \arctan\left(\frac{\mu\omega q_m}{p_m}\right)\right] \tag{1.77}$$

将(1.77)式代入(1.58)式，就可以得到此类问题的 Liouville 方程精确解.

一般说来，对不同的势能函数，Liouville 方程会有不同形式的精确解. 目前已经解出的“Liouville 方程的精确解”大约有 12 个.

1.4.4 关于 Liouville 方程精确解的讨论

(1) 若要研究 Liouville 方程的精确波动解以与量子力学的解相比较，则应将基本方程选为(1.32)式，即

$$\mathrm{i}\frac{\partial \rho}{\partial t} = \hat{L}\rho \tag{1.78}$$

而它的解则应“分离变量”设为

$$\rho = f(p_k, q_k)\exp(-\mathrm{i}\omega t) \tag{1.79}$$

(2) 可以看出，所谓求 Liouville 方程精确解，实际上最后归纳为求“经典对易

子”.因而求解过程与“化动量正则变换”,“Poisson 括号”等内容都有关系.

(3) 所谓“时间不可逆性”,在方程(1.57)式中是体现不出来的.只是由于所求得的精确解是有选择性的,才表现出“时间不可逆性”.对方程(1.78)来说,也没有“时间不可逆性”.

(4) 如果将“非齐次 Liouville 方程的特解”计入“齐次 Liouville 方程的通解” $\exp(-\beta\varepsilon)$之中,则总的效果就是“加速”或“加温”.

(5) 根据上述求得的 Liouville 方程的通解可知,如果将“非齐次 Liouville 方程的特解”计入“齐次 Liouville 方程的通解”,则“非齐次 Liouville 方程的精确解”一般地可以被写成

$$\rho = f(p_k, q_k)\exp(-\beta\varepsilon) \tag{1.80}$$

式中

$$\beta = \frac{1}{k_{\mathrm{B}} T} \tag{1.81}$$

(6) “齐次 Liouville 方程的通解”也不一定非用 $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\mathrm{B}} T}\right) = \exp(-\beta\varepsilon)$不可,实际上可用以下 3 个中的任 1 个:

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\exp(\beta\varepsilon) - 1} \\ \exp(-\beta\varepsilon) \\ \dfrac{1}{\exp(\beta\varepsilon) + 1} \end{cases} \tag{1.82}$$

(7) 可将 Liouville 方程的通解作为讨论 Boltzmann 方程精确解的一级近似.由于在推导 Boltzmann 方程的过程中,采用了“只考虑两两碰撞”等“截断”手段,因而对 Boltzmann 方程来说,是有“时间不可逆性”的.

1.5 系统之间的“隐关联”

前面 1.1 节中已引用过 E. Schrödinger 在《统计热力学》一书中所说的话:“实质上说来,统计热力学中只有一个问题,即确定给定能量 E 如何分布在 N 个全同系统上.或许更确切地说,即由 N 个全同系统组成的一个系综,在给定了系综能量是一个常数 E 后,确定这 N 个全同系统的系综如何分布在这系综所可能处在的种种可能态上.这里的观念是系统之间有微弱的相互作用,并且微弱得使相互作用可以被忽略,因而可以谈到每一个系统的‘私有’能量,并且这 N 个系统的‘私有’能量之和就等于系综的能量 E.”由 Schrödinger 的这句话,引出了两个问题:① “系统之间有微

弱的相互作用”是什么意思？②“微弱得使相互作用可以被忽略”有何根据？本节就来解决这两个问题.

1.5.1 “系综理论”中“系统”之间的“隐关联”

物理学家现在都知道，系综“数密度”$\rho(q_k,p_k,t)$是 Liouville 方程 $\frac{\partial\rho}{\partial t}+[\varepsilon,\rho]=0$的精确解，而且当系综“数密度”与时间 t 无关时，$\rho(q_k,p_k)$是 Liouville 方程 $[\varepsilon,\rho]=0$ 的精确解，其“平凡解”的形式可以被写成 $\rho=A\exp(-\beta\varepsilon)$，式中 ε 是一个“系统”的 Hamiltonian，A 为常数.

若设 Liouville 方程的“一般解”是

$$\rho = f(p_k,q_k)\exp(-\beta\varepsilon) \tag{1.83}$$

则代入$[\varepsilon,\rho]$后，有

$$\begin{aligned}[\varepsilon,\rho] &= \frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\frac{\partial\rho}{\partial q_k}-\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_k}\frac{\partial\rho}{\partial p_k}\\ &= (-\beta)f\exp(-\beta\varepsilon)\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_k}-(-\beta)f\exp(-\beta\varepsilon)\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_k}\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\\ &\quad+\exp(-\beta\varepsilon)\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\frac{\partial f}{\partial q_k}-\exp(-\beta\varepsilon)\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_k}\frac{\partial f}{\partial p_k}\\ &= -\beta f\exp(-\beta\varepsilon)\left[\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_k}-\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_k}\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\right]+\exp(-\beta\varepsilon)\left[\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\frac{\partial f}{\partial q_k}-\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_k}\frac{\partial f}{\partial p_k}\right]\\ &= \rho[\varepsilon,\ln f]\end{aligned} \tag{1.84}$$

显然

$$[\varepsilon,\rho]\neq 0 \tag{1.85}$$

但若“系统”的 Hamiltonian 改为

$$\varepsilon^* = \varepsilon+\frac{1}{\beta}\ln f \tag{1.86}$$

则

$$\begin{aligned}[\varepsilon^*,\rho] &= [\varepsilon,\rho]+\frac{1}{\beta}[\ln f,\rho]\\ &= \rho[\varepsilon,\ln f]+\frac{1}{\beta}[\ln f,f\exp(-\beta\varepsilon)]\\ &= \rho[\varepsilon,\ln f]+\frac{f}{\beta}[\ln f,\exp(-\beta\varepsilon)]-\frac{\rho}{\beta}[\ln f,\ln f]\\ &= f\exp(-\beta\varepsilon)\left[\frac{1}{f}\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\frac{\partial f}{\partial q_k}-\frac{1}{f}\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_k}\frac{\partial f}{\partial p_k}\right]\\ &\quad+\frac{f}{\beta}\left[\frac{-\beta}{f}\exp(-\beta\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial p_k}\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_k}-\frac{-\beta}{f}\exp(-\beta\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial q_k}\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\right]\end{aligned}$$

$$= \exp(-\beta\varepsilon)[\varepsilon, f] - \exp(-\beta\varepsilon)[\varepsilon, f] = 0 \tag{1.87}$$

这说明了，只是对(1.86)式，才有 Liouville 方程

$$[\varepsilon^*, \rho] = 0 \tag{1.88}$$

式中(参阅(1.86)式)

$$\mathcal{Q}(q_k, p_k) = \frac{1}{\beta}\ln f = k_B T \ln f(q_k, p_k) \tag{1.89}$$

被称为统计力学中的"隐关联势"."隐关联势"$\mathcal{Q}(q_k, p_k)$的存在，表明"系统"在"系综"中存在"相关性".这种"相关"是"隐性"的，因而被称为"隐关联"(hidden correlation).

显然，通过类似的计算可知，"隐关联势"在"全 Poisson 括号"形式的"Liouville 方程"(相当于"含时"的"Liouville 方程")中也同样存在.

1.5.2 量子力学中的"隐关联"

在量子力学中也存在这种"隐关联"(参阅第 5 章 5.7 节).将波函数

$$\psi = R(x_k, t)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S(x_k, t)\right) \tag{1.90}$$

代入 Schrödinger 方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi \tag{1.91}$$

分开其虚部和实部后，便得到关于"几率密度"$P = R^2$ 的守恒方程和"Hamilton-Jacobi 方程"为

$$\begin{cases} \dfrac{\partial P}{\partial t} + \nabla\cdot\left(P\dfrac{\nabla S}{m}\right) = 0 \\ \dfrac{\partial S}{\partial t} + \dfrac{1}{2m}(\nabla S)^2 + V + Q = 0 \end{cases} \tag{1.92}$$

式中

$$Q = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2 R}{R} \tag{1.93}$$

被称为"量子势".

将(1.90)式代入量子力学 Klein-Gordon 方程或 Dirac 方程后也有类似的"量子势"项.

在量子力学 Madelung-高林武彦的流体力学表象(E. Madelung, 1881～1972)中，"量子势"又被改写为等熵流的"量子焓"形式

$$h = -\frac{\hbar^2}{2m^2}\frac{\nabla^2 R}{R} \tag{1.94}$$

"量子势"或"量子焓"的存在，同样表明了"量子系统"之间的"隐关联"，即使是"相对论性"的 Klein-Gordon 方程(O. Klein, 1894～1977; W. Gordon, 1839～1940)

或 Dirac(P. A. M. Dirac,1902～1984)方程也不例外(说明 Klein-Gordon 方程或 Dirac 方程并非是彻底相对论的). D. Böhm 证明了"量子势"不是小量,有时候相当大.

当然,也不是在所有的物理学方程中都会出现"量子势"或"量子焓",例如 Born-Infeld 方程(L. Infeld,1898～1968)和 de Broglie 所要寻求的方程(已为 Ph. Gueret 和 J.-P. Vigier 所得到,参阅 Found. Phys.,1982,12(11);另外,在沈惠川的文章中也得到过,参阅 1992 年和 1995 年的《自然杂志》)中就没有"量子势"或"量子焓".

1.5.3　关于"隐关联"的讨论

(1) "量子势"(1.93)式的形式,是由(1.92)式的第二式和经典粒子的"Hamilton-Jacobi 方程"

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + V = 0 \tag{1.95}$$

之间的对比得到的."量子焓"(1.94)式的形式,是由(1.92)式的第二式与流体动力学的 Euler 方程

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v} = -\frac{1}{\rho}\nabla(p+h) \tag{1.96}$$

之间的对比得到的(参阅第 5 章 5.7 节);而"隐关联势"(1.89)式的形式,则是由(1.86)式中减去"系统"的"Hamiltonian"ε 得到的.

(2) "量子势"尤其是"量子焓"的存在,表示量子力学波函数

$$\psi = R(x_k,t)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S(x_k,t)\right)$$

所描述的绝不可能是"单个粒子",而只可能是"系综".同样,"隐关联势"的存在,也表示"数密度"$\rho = f(p_k,q_k)\exp[-\beta\varepsilon(p_k,q_k)]$所描述的绝不可能是"单个系统",而只可能是"系综".当然,此结论对"系综理论"的统计力学是显而易见的,因为推导伊始(当经典力学以"Hamiltonian"ε 进入数学方程并引入"系综"概念后)就知道 Liouville 方程$\frac{\partial\rho}{\partial t}+[\varepsilon,\rho]=0$是对系综而言的.但对量子力学来说却并非显而易见或众口一词的,于是至今为止仍有许多人拒不承认 Schrödinger 方程$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi$或 Klein-Gordon 方程或 Dirac 方程是对系综而言的.

(3) "隐关联势"的存在,不仅是 Liouville 方程$\frac{\partial\rho}{\partial t}+[\varepsilon,\rho]=0$和"数密度"$\rho = f(p_k,q_k)\exp[-\beta\varepsilon(p_k,q_k)]$的结果,而且同样是"全 Poisson 括号"形式的"Liouville 方程"$\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_\mu}\frac{\partial\rho}{\partial q_\mu}-\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_\mu}\frac{\partial\rho}{\partial p_\mu}=[\varepsilon,\rho]=0$和相应的 $m+1$ 维位形(同时有

$m+1$ 维动量)的“数密度”$\rho = f(p_\mu, q_\mu)\exp[-\beta\varepsilon(p_\mu, q_\mu)]$的结果. 所以,“隐关联势”存在的结论是普遍的.

(4) “量子势”或“量子焓”是量子力学“关联度”的量度,同样,“隐关联势”则是统计力学中“系统”之间“关联度”的量度. 这种“关联度”并不体现在“系统”的 Hamiltonian 表达式中,因而它被称为“隐关联”是名副其实的. Schrödinger 所述之“系统之间有微弱的相互作用”一语中,除了定语“微弱的”须要考证外,其余都是对的.

(5) D. Böhm 证明了“量子势”不是小量,有时候还相当大;对于统计力学中的“隐关联势”或许也能同样加以证明. 例如,参考一下(1.58)式、(1.74)式或(1.77)式,就可发现,在进入平衡态之前,“隐关联势”并不很小. 因而 Schrödinger 之“微弱得使相互作用可以被忽略”还有值得研究之处,并不能因为它未写入“系统”的 Hamiltonian 就说它“微弱”. 所以,“隐关联”的说法来得更为贴切.

(6) 无论是从“量子势”的导出过程(参考(1.90)式)还是从“隐关联势”的导出过程(参考(1.80)式)中可以看出,“量子势”或“隐关联势”的具体形式,与量子力学中或统计力学中的外场势能和“显关联”相互作用势能有关(也许还与问题的初-边条件有关). 它们之间是一一对应的. 由此可知,“隐关联”与“显关联”之间有着内在的逻辑关系.

(7) 尽管可以通过“化动量正则变换”或“化动能正则变换”将某些“系统” Hamiltonian 中的外场势能“化为乌有”(但不能将“显关联”相互作用势能“化为乌有”),因而似乎也可能影响“隐关联势”的形式. 但是,“化动量正则变换”或“化动能正则变换”充其量只不过是一种数学手段,最后的结果仍须代回原来的力学量,所以它不可能改变“系综”问题存在“隐关联”的物理事实. 当然,“化动量正则变换”或“化动能正则变换”,在眼下求解 Liouville 方程以及第 5 章求解 Boltzmann 方程的过程中是不可或缺、功不可没的.

(8) 统计力学中的“隐关联势”在数值上是

$$\mathcal{Q}(q_k, p_k) = \beta^{-1}\ln f = k_B T\ln f(q_k, p_k)$$

这个结果即使对于 Liouville 方程$[\varepsilon, \rho] = 0$ 的“平凡解”$\rho = A\exp(-\beta\varepsilon)$也是对的(因为统计力学中的“隐关联势”表达式不是导数的形式而与“量子势”不同;原因在于 Liouville 方程是一阶微分方程而量子力学 Schrödinger 方程是二阶微分方程). 对于“平凡解”来说,其“隐关联势”是$\mathcal{Q} = \beta^{-1}\ln A$(比如说 $A = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}$).

(9) 从以上分析可以看出,“系统”之间的“隐关联”问题是与“系综诠释”密切相联的. “隐关联”问题必然导致“系综诠释”,也只有“系综诠释”才能解决“隐关联”问题.

(10) 甚至统计力学之所以成立,也与这些“隐关联”的存在有关. 不可能设想粒子不运动,也不可能设想运动的(非“完全相对论”的或非“局域”的)粒子之间没有“隐关联”. 诚如 L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz 所说:“统计平衡之得以建立,归根到

底就是全靠这些比较微弱的相互作用.”他们所指的“微弱的相互作用”,就是“系统”之间的“隐关联”,只不过由于没有详加计算而故作含糊而已.至于是否“微弱”,则又当别论.

习 题

【题1.1】 已知:中心力场问题中,质量为 m 的质点在指数势系统中运动,其 Hamiltonian 在“s态近似”的假设下可写为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2 - V_0\exp\left(-\frac{q}{a}\right)$$

式中 V_0 和 a 为常数.

求:它的“化动量正则变换”.

答:

$$p^* = \varepsilon^* = \varepsilon = \frac{1}{2m}p^2 - V_0\exp\left(-\frac{q}{a}\right)$$

$$q^* = \frac{\partial W}{\partial p^*} = \sqrt{\frac{m}{2}}\int\frac{\mathrm{d}q}{\sqrt{p^* + V_0\exp\left(-\frac{q}{a}\right)}}$$

$$= a\sqrt{\frac{2m}{\frac{p^2}{2m} - V_0\exp\left(-\frac{q}{a}\right)}}\tanh^{-1}\left[\sqrt{\frac{\frac{1}{2m}}{\frac{p^2}{2m} - V_0\exp\left(-\frac{q}{a}\right)}}p\right]$$

【题1.2】 已知:中心力场问题中,质量为 m 的质点在 Morse 势系统中运动,其 Hamiltonian 在“s态近似”的假设下可写为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2 + V_0\left[1 - \exp\left(-\frac{q}{a}\right)\right]^2 - V_0$$

式中 V_0 和 a 为常数.

求:它的“化动量正则变换”.

答:

$$p^* = \varepsilon^* = \varepsilon = \frac{1}{2m}p^2 + V_0\left[1 - \exp\left(-\frac{q}{a}\right)\right]^2 - V_0$$

$$q^* = \frac{\partial W}{\partial p^*} = \sqrt{\frac{m}{2}}\int\frac{\mathrm{d}q}{\sqrt{p^* - V_0\exp\left(-\frac{2q}{a}\right) + 2V_0\exp\left(-\frac{q}{a}\right)}}$$

$$= -a\sqrt{\frac{\frac{m}{2}}{\frac{p^2}{2m} + V_0\left[1 - \exp\left(-\frac{q}{a}\right)\right]^2 - V_0}}$$

$$\cdot \tanh^{-1}\left[\frac{\sqrt{2m}}{p}\frac{\dfrac{p^2}{2m}+V_0\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)\left[\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)-1\right]}{\sqrt{\dfrac{p^2}{2m}+V_0\left[1-\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)\right]^2-V_0}}\right]$$

【题 1.3】 已知:中心力场问题中,质量为 m 的质点在 Hulthén 势系统中运动,其 Hamiltonian 在"s 态近似"的假设下可写为

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}p^2-V_0\frac{\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)}{1-\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)}$$

式中 V_0 和 a 为常数.

求:它的"化动量正则变换".

答:

$$p^*=\varepsilon^*=\varepsilon=\frac{1}{2m}p^2-V_0\frac{\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)}{1-\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)}$$

$$q^*=\frac{\partial W}{\partial p^*}=a\sqrt{2m}\left[\frac{1}{\sqrt{\dfrac{p^2}{2m}-\dfrac{V_0\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)}{1-\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)}}}\tanh^{-1}\left(\sqrt{\frac{\dfrac{1}{2m}}{\dfrac{p^2}{2m}-\dfrac{V_0\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)}{1-\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)}}}\,p\right)\right.$$

$$\left.-\frac{1}{\sqrt{\dfrac{p^2}{2m}-\dfrac{V_0}{1-\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)}}}\tanh^{-1}\left(\sqrt{\frac{\dfrac{1}{2m}}{\dfrac{p^2}{2m}-\dfrac{V_0}{1-\exp\left(-\dfrac{q}{a}\right)}}}\,p\right)\right]$$

【题 1.4】 已知:中心力场问题中,质量为 m 的质点在 Woods-Saxon 势系统中运动,其 Hamiltonian 在"s 态近似"的假设下可写为

$$\varepsilon=\frac{1}{2m}p^2-\frac{V_0}{1+\exp\left(\dfrac{q}{a}\right)}$$

式中 V_0 和 a 为常数.

求:它的"化动量正则变换".

答:

$$p^*=\varepsilon^*=\varepsilon=\frac{1}{2m}p^2-\frac{V_0}{1+\exp\left(\dfrac{q}{a}\right)}$$

$$q^* = \frac{\partial W}{\partial p^*} = a\sqrt{2m}\left[\frac{1}{\sqrt{\frac{p^2}{2m} - \frac{V_0}{1+\exp\left(\frac{q}{a}\right)}}}\tanh^{-1}\left(\sqrt{\frac{\frac{1}{2m}}{\frac{p^2}{2m} - \frac{V_0}{1+\exp\left(\frac{q}{a}\right)}}}\,p\right)\right.$$

$$\left. - \frac{1}{\sqrt{\frac{p^2}{2m} + \frac{V_0\exp\left(\frac{q}{a}\right)}{1+\exp\left(\frac{q}{a}\right)}}}\tanh^{-1}\left(\sqrt{\frac{\frac{1}{2m}}{\frac{p^2}{2m} + \frac{V_0\exp\left(\frac{q}{a}\right)}{1+\exp\left(\frac{q}{a}\right)}}}\,p\right)\right]$$



第2章 统计力学的 Euler 描述：系综理论

在统计研究方法中，我们不在系统运动的期间跟踪它，而是把注意力盯着某一特殊的相，并弄清楚这个系统是否处于那个相，何时进入和何时离开该相.

——J. C. Maxwell：《论 Boltzmann 的质点系能量均分定理》

实质上说来，统计热力学中只有一个问题，即确定给定能量 E 如何分布在 N 个全同系统上.或许更确切地说，即由 N 个全同系统组成的一个系综，在给定了系综能量是一个常数 E 后，确定这 N 个全同系统的系综如何分布在这系综所可能处在的种种可能态上.这里的观念是系统之间有微弱的相互作用，并且微弱得使相互作用可以被忽略，因而可以谈到每一个系统的"私有"能量，并且这 N 个系统的"私有"能量之和就等于系综的能量 E.

——E. Schrödinger：《统计热力学》

统计学方法中有两大"要素"，即"数量"和"统计权重".进入统计力学后，正如 Schrödinger 在《统计热力学》一书中所说的那样："实质上说来，统计热力学中只有一个问题，即确定给定能量 E 如何分布在 N 个全同系统上.或许更确切地说，即由 N 个全同系统组成的一个系综，在给定了系综能量是一个常数 E 后，确定这 N 个全同系统的系综如何分布在这系综所可能处在的种种可能态上."因而根据 Schrödinger 所说，在"系综理论"的统计力学中，考虑到"系统数" N 和"能量" E 只是对"分布"进行积分后的效果，就应该将"统计要素"之一的"数量"换成"状态数"（实际上，应当被称为"微状态数"才贴切）$\mathrm{d}\Omega$，并且将"状态数"表示成"Hamiltonian" ε 的函数 $\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)$.

"统计要素"之二的"统计权重"在统计力学中实质上就是"相空间"的"数密度"（有时被称为"相密度"）ρ."数密度" ρ 服从 Liouville 方程，它是"Liouville 方程的解".然而，"Liouville 方程的解"形形色色，何种"Liouville 方程的解"才能满足统计力学的需要？这必须仔细斟酌.为了找出真正"满足统计力学的需要"的"Liouville 方程的解"，可以使用 Lagrange"未定乘数法".针对统计力学的"微正则系综"、"正则系综"和"巨正则系综"，可以得到 3 种不同形式的"统计权重".

至于"微正则系综"、"正则系综"和"巨正则系综"之间的区别，主要是为了满足

描述一个热力学系统与环境或外界之间的联系有所不同的需要.用于描述"孤立系统"平衡性质的系综就是"微正则系综",用于描述"闭系"平衡性质的系综就是"正则系综",用于描述"开系"平衡性质的系综就是"巨正则系综"(或被称为"T-μ 系综",即"温度-化学势系综")."微正则系综"和"正则系综"的概念,在 Boltzmann 的文章中就已有雏形;"巨正则系综"的概念则是 Gibbs 首创的,"系综"的名称也是 Gibbs 敲定的.

回到"统计要素"之一的"微状态数"$\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)$. 由于 $\mathrm{d}\Omega = \dfrac{\mathrm{d}\Gamma}{h^{3N}N!}$ 而 $\mathrm{d}\Gamma = \prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k$,并根据 Stirling(J. Stirling,1692~1770)近似公式 $N! = \left(\dfrac{N}{\mathrm{e}}\right)^N$,因而"微状态数" $\mathrm{d}\Omega = \left[\dfrac{1}{h^3}\left(\dfrac{\mathrm{e}}{N}\right)\right]^N \prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k$ 是可以很方便用广义动量 p_k 和广义坐标 q_k 表示出来的.而且,若系统的 Hamiltonian 与广义坐标 q_k 无关(或者,通过"化动量正则变换"或"化动能正则变换"将 Hamiltonian 中的势能"化为乌有"),则这时的"微状态数"$\mathrm{d}\Omega$ 仅仅与广义动量 p_k 有关,于是借助广义动量 p_k 与"Hamiltonian"ε 之间的经典力学("非相对论的"或"相对论的")关系,就可以将"微状态数"表示成"Hamiltonian"ε 的函数 $\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)$.因为"非相对论的"广义动量 p_k 与"Hamiltonian"ε 之间的关系,不同于"相对论的"它们二者之间的关系,所以"微状态数"$\mathrm{d}\Omega$ 在这两种情况下的形式是完全不同的.

应该指出的是,由于 $\mathrm{d}\Gamma_1 = \prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k$ 是"相空间"中每个"微元"(或"相空间体积元")的大小,h^3 是每个"相格"大小的"数量级",因而$\dfrac{\mathrm{d}\Gamma_1}{h^3}$就是(或近似等于)"相空间"每个"微元"$\mathrm{d}\Gamma_1$ 中的"相格数". 对整个"相空间"的所有"微元"而言,$\dfrac{\mathrm{d}\Gamma}{h^{3N}} = \dfrac{1}{h^{3N}}\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k$ 应该是全部"微元"的"相格数".当然,全部"微元"的"相格数"并非"微状态数"$\mathrm{d}\Omega$! 换言之,并非一个粒子("系统")进入一个"相格"就算一种"状态",它必须除以 $N!$,这是因为粒子("系统")具有全同性(即"不可分辨性"),亦即进入每个"相格"的粒子("系统")是不可区分的,它们之间有着可交换性,除以 $N!$ 的另一个技术性目的是为了防止在熵计算中出现所谓"Gibbs 佯谬".这样一来,"微状态数"$\mathrm{d}\Omega$ 的物理意义就十分清楚了.

再定义"态密度"$D(\varepsilon) = \dfrac{\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}$,于是 $\mathrm{d}\Omega(\varepsilon) = D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$,当然"非相对论的""态密度"有异于"相对论的""态密度".有时候,也可将"简并度"g 计入"态密度"$D(\varepsilon)$中.

必须提醒注意的是:"相对论的"统计力学只是形式上的,而非本质上的.因为通

常的 Liouville 方程并非“相对论的”，其解也绝不可能是“相对论的”. 即使对于“相对论的”Liouville 方程(例如“全 Poisson 括号”形式的“Liouville 方程”)，其中“系统”之间也存在无法消除的“非局域”的“隐关联”. 因此，即使“微状态数”或“态密度”满足相对论关系，“统计权重”无论如何也不可能是“相对论的”. 但是，一般的统计力学是不深究这些基本原则的. 这种情况与在“正统量子力学”中完全相仿：在“正统量子力学”中，即使是 Klein-Gordon 形式或是 Dirac 形式，也并非“彻底相对论的”，其中“量子”之间同样存在无法消除的“非局域”的“隐关联”，也同样没有几个“物理学家”会深究这些基本原则. 区别在于，统计力学承认自己是“系综理论”的，而“正统量子力学”拒不承认.

于是，在统计力学中，两大统计“要素”是“态密度”和“统计权重”. “态密度”分为“非相对论”和“相对论”的，“统计权重”分为“微正则系综”、“正则系综”和“巨正则系综”的.

进一步，为了在统计力学中计算“热力学量”，方便的办法就是引入“配分函数”. “正则系综”的“配分函数”用 Z 表示. “配分函数”在统计力学中的地位，相当于“波函数”在量子力学中的地位，它们同样是所谓的“生成函数”.

“微正则系综”的“微配分函数”就是“态密度”$D(\varepsilon)$，“正则系综”的“配分函数”是 $Z(\varepsilon)=\left(\frac{\mathrm{e}}{Nh^3}\right)^N\int\exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$，而“巨正则系综”的“巨配分函数”$\widetilde{Z}(\varepsilon)$与“正则系综”的“配分函数”$Z(\varepsilon)$之间的关系是 $\widetilde{Z}=\exp\left[\sum_i(z_iZ_i)\right]$(式中 $z_i=\exp(\beta\mu_i)$ 为组元 i 的“易逸度”或“绝对活度”). 因而，在“微配分函数”、“配分函数”和“巨配分函数”3 种配分函数中，“配分函数”是最为关键的，最为基本的.

在“巨配分函数”中，最常用的就是针对“量子统计”“Bose 分布”和“Fermi 分布”的两种“巨配分函数”. 通常，这两种“巨配分函数”是以其“对数形式”出现的，其“统计权重”亦以“对数形式”出现. 有时候为了计算方便而将“统计权重”恢复原先的形式，则经过“分部积分”后，它们的“态密度”将改变原来形式(变化后的形式被称为“统计密度”). 当然，“将‘统计权重’恢复原先的形式”有个好处，即可以利用“等比级数”的求和公式，将“Bose 分布”和“Fermi 分布”的“统计权重”化为许多“Maxwell 分布”“统计权重”的和. 这样的数学变换，似乎暗示了某种物理内涵.

常用的最重要的“配分函数”，莫过于“非相对论”的和“相对论”的理想气体的“Boltzmann 分布”、“Bose 分布”和“Fermi 分布”之“配分函数”. “l 次 s 维”的所谓“一般气体”的“配分函数”和另一种“相对论理想气体”的“配分函数”，是平衡态统计力学中两个最基本、最关键的“配分函数”，尤其是前者. 对这几种“配分函数”的形式必须了然于目、豁然在胸，熟记于心、熟练在手.

有了正确的“配分函数”，计算“热力学量”就基本上没有什么问题了. “基本上没有什么问题”指的是可以计算 Schrödinger 在《统计热力学》一书中所说的粒子数 N

（或者是“巨正则系综”中的“平均粒子数”$\langle N\rangle$）和内能 E 了. 但是，光会计算粒子数 N 和内能 E 并不等于就会计算全部“热力学量”，关键的问题是要能够计算“熵”S！此时就有必要引入“Boltzmann-Planck 熵公设”.

“Boltzmann-Planck 熵公设”原始定义为 $S = k_{\mathrm{B}}\ln W$，其中 W 是“状态的热力学几率”. 经过 Gibbs 的改造后，熵公设变化为 $S = -k_{\mathrm{B}}\int\rho\ln\rho\mathrm{d}\Omega$ 并取得了巨大的成功. 显而易见，Gibbs 的考虑，是以“系综理论”为统一出发点的.

于是，完整的“系综理论”的统计力学就建立起来了.

2.1　微正则系综、正则系综和巨正则系综以及它们的配分函数

Gibbs 的系综理论中有 3 类系综，即“微正则系综”、“正则系综”和“巨正则系综”. 这 3 类系综反映了一个热力学系统与环境或外界之间的联系：

(1) 完全没有相互作用的系统被称为“孤立系统”，而用于描述“孤立系统”平衡性质的系综就是“微正则系综”.

(2) 与外界的“大热源”有热量交换的系统被称为“闭系”，而用于描述“闭系”平衡性质的系综就是“正则系综”.

(3) 与外界既有热量交换又有粒子交换的系统被称为“开系”，而用于描述“开系”平衡性质的系综就是“巨正则系综”（或被称为“T-μ 系综”）.

在热力学第一定律（例如 $\mathrm{d}U$ 表达式）中，等号右边仅有 $\sum\limits_k X_k\mathrm{d}x_k$ 这一项的就是“孤立系统”；又有 $T\mathrm{d}S$ 这一项的就是“闭系”；再加上 $\sum\limits_i\mu_i\mathrm{d}N_i$ 这第 3 项的就是“开系”.（在统计力学中，内能用 E 表示而不用 U 表示，广义力用 $Y_k = -X_k$ 表示而不用 X_k 表示. 此外，重复角标可写成按“Einstein 求和约定”的形式.）

3 类系综的“统计权重”就是“相空间”的“数密度”，因此“数密度”ρ 的求得是问题的关键.

关于这 3 类系综的“数密度”ρ 的求得，各种教科书上有不同的说法. 例如，有几种教科书上认为，可对“状态数 $\Omega(\varepsilon)$ 的对数”$\ln\Omega(\varepsilon)$ 进行能量 ε 的 Taylor（B. Taylor，1685～1731）展开，然后取 1 级近似，就可得到“正则系综”的“数密度”为 $\rho(\varepsilon) = \exp(-\eta-\beta\varepsilon)$. 这种说法并不严格（主要是用 $\ln\Omega(\varepsilon)$ 表示的“熵公设”不够“基本”，而且“取 1 级近似”作何解释也不够清楚），在物理上有漏洞.

在另一些教科书上，干脆将“Boltzmann 最可几理论”的结果直接搬过来，也写出

“数密度”为 $\rho(\varepsilon)=\exp(-\eta-\beta\varepsilon)$ 这样的“正则系综”的式子来. 这当然没有错，但却与“系综理论”无关，没有任何意义.

Gibbs 的推导与上述这些方法完全无关. Gibbs 的系综理论认为，在平衡态统计力学中，“系综数密度”ρ 应该是(1.55)式，即

$$\rho(p_k,q_k)=\rho(\varepsilon) \tag{2.1}$$

而“系综理论”所必须符合的条件是

$$\begin{cases}\delta\int_\Omega \rho\ln\rho\mathrm{d}\Omega=0\\ \delta^2\int_\Omega \rho\ln\rho\mathrm{d}\Omega>0\end{cases} \tag{2.2}$$

即 $\int\rho\ln\rho\mathrm{d}\Omega$ 必须取极小值(相当于对由(1.1)式所定义的熵求极大值). 换言之，“系综数密度”ρ 是 Liouville 方程的某一个“特解”，条件是：由(1.1)式所定义的“熵”必须是极大值. 式中 $\mathrm{d}\Omega=\frac{1}{N!h^{3N}}\mathrm{d}\Gamma=\left(\frac{\mathrm{e}}{Nh^3}\right)^N\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k=\left[\frac{\mathrm{e}}{Nh^3}\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k\right]^N$ (已代入由 Stirling 近似公式得到的结果 $N!=\left(\frac{N}{\mathrm{e}}\right)^N$)，$\Omega$ 可被理解为“能量壳层”中可达到的体积. 积分

$$\langle\ln\rho\rangle=\int_\Omega \rho\ln\rho\mathrm{d}\Omega \tag{2.3}$$

是 $\ln\rho$ 的平均值.

在统计力学中，$\mathrm{d}\Omega$ 的不同写法具有不同的意义. 当 $\mathrm{d}\Omega=\left(\frac{\mathrm{e}}{Nh^3}\right)^N\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k$ 时，此 $\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)$ 是“系综”的“微状态数”，而其中的 ε 是每个“系统”的 Hamiltonian；当 $\mathrm{d}\Omega=\frac{1}{h^3}\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k$ 时，此 $\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)$ 是每个“系统”的“微状态数”，而其中的 ε 是每个“分子”或“量子态”(含所有“能级”)的 Hamiltonian.

吴大猷先生认为，(2.3)式的出现完全是通过与 Boltzmann 的“H 定理”的类比而得到的：

$$H=\int f(x_k,v_k,t)\ln f(x_k,v_k,t)\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k \tag{2.4}$$

Boltzmann 的“H 定理”是根据“Boltzmann 方程”构造出来的(参阅本书第 5 章). 通过对“Boltzmann 方程”的性质的详细考察，Boltzmann 证明了 H 对时间 t 的微商绝不会是正的，并且，当且仅当速度分布为“Maxwell 分布”时为零. 由于 H 是从下面(为它的平衡值)约束的，它的减少不能低于这个值，因而只能趋于它，同时 $f(x_k,v_k,t)$ 将趋于“Maxwell 分布”. Boltzmann 的证明并非严格的，应当说是相当

复杂和艰难的.若干年之后,T. von Karman(1881～1963)才给出了一个"无懈可击"的证明.

但必须注意的是,(2.3)式对应于平衡态而(2.4)式对应于非平衡态;(2.3)式对时间的导数等于零而(2.4)式对时间的导数不大于零.两式尽管形式相仿但物理意义完全不同.

由此可知,积分(2.3)式的提出,是有其深意的,是有其热力学考虑的.

2.1.1　微正则系综、正则系综和巨正则系综中"系综数密度"的一般性推导

1. 微正则系综

在微正则系综所必须满足的"变分原理"中,除了(2.2)式之外,还有对作为"约束条件"的归一化条件

$$\int_{\Omega} \rho \mathrm{d}\Omega = 1 \tag{2.5}$$

的限制,因此其"广义变分原理"是

$$\delta \int_{\Omega} (\rho \ln \rho - \lambda \rho) \mathrm{d}\Omega = 0 \tag{2.6}$$

式中 λ 为"Lagrange 未定乘数".

由(2.6)式解出

$$\begin{cases} \lambda = 1 \\ \rho = \begin{cases} \text{const.} & (\text{当} \langle \varepsilon \rangle \leqslant \varepsilon \leqslant \langle \varepsilon \rangle + \delta\varepsilon) \\ 0 & (\text{当 } \varepsilon \text{ 在能量壳层之外}) \end{cases} \end{cases} \tag{2.7}$$

式中$\langle \varepsilon \rangle = E$.

2. 正则系综

在正则系综所必须满足的"变分原理"中,除了(2.2)式和对作为"约束条件"的归一化条件的限制之外,还有对总能量不变

$$\frac{\int_{\Omega} \rho \varepsilon \mathrm{d}\Omega}{\int_{\Omega} \rho \mathrm{d}\Omega} = \langle \varepsilon \rangle = E \tag{2.8}$$

的限制,因此其"广义变分原理"是

$$\delta \int_{\Omega} (\rho \ln \rho - \lambda \rho + \eta \rho + \beta \varepsilon \rho) \mathrm{d}\Omega = 0 \tag{2.9}$$

式中 ε 是每个"系统"的 Hamiltonian,η 和 β 为"Lagrange 未定乘数"(在有些统计力学教科书中,将 η 和与后文引入的 α 混用,本书认为二者还是有个区别为好).

由(2.9)式解出

$$\begin{cases}\lambda = 1 \\ \rho = \exp(-\eta - \beta\varepsilon)\end{cases} \tag{2.10}$$

将(2.10)式代入归一化条件(2.5)式，得到“正则系综的配分函数”

$$Z = \exp(\eta) = \int_{\Omega} \exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega \tag{2.11}$$

从而 $\eta = \ln Z$. 在系综理论中，“系统的配分函数”记为 Z_1（关于“配分函数”，将在下面第4段中着重讨论）. 于是

$$\rho = \frac{1}{Z}\exp(-\beta\varepsilon) \tag{2.12}$$

由(2.12)式可以看出，“系综数密度”ρ 正是“统计几率”. 而“Lagrange 未定乘数”η 正是为了使“正则系综”的“系综数密度”ρ 同时具有“统计几率”的功能而引入的.

由此可以定义“正则系综统计权重”为

$$f(\varepsilon) = \exp(-\beta\varepsilon) \tag{2.13}$$

在系综理论中，每个“系统”的“Hamiltonian”ε 有时候也可以被写成 E（只要约定积分号下的热力学量是每个“系统”的即可），故而(2.12)式有时候也可以被写成

$$\rho = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E) \tag{2.14}$$

3. 巨正则系综

在巨正则系综中，“系综数密度”$\rho = \rho(N_i, p_k, q_k)$，即它还与“粒子数”$N_i$（$i$ 为组元编码）有关，因此“约束条件”除了(2.5)式之外，还有

$$\begin{cases}\displaystyle\sum_{N_i} \frac{1}{\prod_i N_i!}\int_{\Omega} N_i\rho(N_i, p_k, q_k)\mathrm{d}\Omega_{N_i} = \langle N_i\rangle \\ \displaystyle\sum_{N_i} \frac{1}{\prod_i N_i!}\int_{\Omega} \varepsilon\rho(N_i, p_k, q_k)\mathrm{d}\Omega_{N_i} = \langle \varepsilon\rangle\end{cases} \tag{2.15}$$

因此其“广义变分原理”是

$$\delta\sum_{N_i} \frac{1}{\prod_i N_i!}\int_{\Omega} \left(\rho\ln\rho - \lambda\rho + \zeta\rho - \beta\sum_i \mu_i N_i\rho + \beta\varepsilon\rho\right)\mathrm{d}\Omega_{N_i} = 0 \tag{2.16}$$

式中 ζ 和 β 亦为“Lagrange 未定乘数”. 必须注意的是，由于有时候记 $\beta\mu_i = -\alpha_i$（此处引入了 α，它不同于前面(2.9)式中的 η）因而 $\beta\mu_i = -\alpha_i$ 是另一个“Lagrange 未定乘数”.

由(2.16)式解出

$$\begin{cases}\lambda = 1 \\ \rho = \exp\left(-\zeta + \beta\sum_i \mu_i N_i - \beta\varepsilon\right)\end{cases} \tag{2.17}$$

式中 μ_i 为“系综”中第 i“组元”的“化学势”（或“热力学势”）.

将(2.17)式代入归一化条件

$$\sum_{N_i} \frac{1}{N_i\,!}\int_{\Omega} \exp(-\zeta+\beta\sum_i \mu_i N_i-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega = 1 \tag{2.18}$$

得到“巨正则系综的配分函数”(或“巨配分函数”)

$$\begin{aligned}\widetilde{Z} = \exp(\zeta) &= \sum_{N_i} \frac{\exp(\beta\sum_i \mu_i N_i)}{\prod_i N_i\,!}\int_{\Omega} \exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega \\ &= \sum_{N_i} \frac{1}{\prod_i N_i\,!}\int_{\Omega} \exp\left[\beta(\sum_i \mu_i N_i-\varepsilon)\right]\end{aligned} \tag{2.19}$$

从而 $\zeta = \ln \widetilde{Z}$. 于是

$$\rho = \frac{1}{\widetilde{Z}}\exp\left[\beta(\sum_i \mu_i N_i-\varepsilon)\right] \tag{2.20}$$

由(2.20)式可以看出，“巨正则系综”的统计几率与“正则系综”的统计几率在形式上是有差别的，而“Lagrange 未定乘数”ζ 也正是为了使“巨正则系综”的“系综数密度”ρ 同时具有“统计几率”的功能而引入的.

由此可定义“巨正则系综统计权重”为

$$f(N_i,\varepsilon) = \exp\left[\beta(\sum_i \mu_i N_i-\varepsilon)\right] \tag{2.21}$$

在(2.19)式中，前面的求和因子由于根据 Stirling 公式有 $\left(\frac{1}{N_i\,!}\right) = \left(\frac{\mathrm{e}}{N_i}\right)^{N_i}$，故可以被化成

$$\begin{aligned}\sum_{N_i} \frac{\exp(\beta\sum_i \mu_i N_i)}{\prod_i N_i\,!} &= \sum_{N_i}\prod_i \frac{\left[\exp(\beta\mu_i)\right]^{N_i}}{N_i\,!} \\ &= \sum_{N_i}\prod_i \left[\frac{\mathrm{e}}{N_i}\exp(\beta\mu_i)\right]^{N_i} = \prod_i\sum_{N_i} \left[\frac{\mathrm{e}}{N_i}\exp(\beta\mu_i)\right]^{N_i}\end{aligned} \tag{2.22}$$

从而可以看出，在巨正则系综中，即使是(2.19)式中前面的求和因子，其结构也十分精巧. 如果不是这样的结构，还得不到以下的简单公式.

“巨配分函数”有时(考虑以 $h^{\sum_i N_i r_i}$ 为单位的“相格”)被写成

$$\begin{aligned}\widetilde{Z}(\varepsilon,N) &= \sum_{N_i} \frac{\exp(\beta\sum_i N_i\mu_i)}{\prod_i N_i\,!\,h^{\sum_i N_i r_i}}\int \exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Gamma(\varepsilon) \\ &= \sum_{N_i}\prod_i \left[\frac{\mathrm{e}}{N_i}\exp(\beta\mu_i)\right]^{N_i} \cdot \left[\frac{1}{h^{\sum_i N_i r_i}}\int_{\Gamma} \exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Gamma(\varepsilon)\right] \\ &= \prod_i\sum_{N_i} \left[\frac{\mathrm{e}}{N_i}\exp(\beta\mu_i)\right]^{N_i} \cdot Z_i^{N_i} = \prod_i\sum_{N_i} \left[\frac{\mathrm{e}}{N_i}\exp(\beta\mu_i)\cdot Z_i\right]^{N_i}\end{aligned} \tag{2.23}$$

的形式,其中 r_i 为组元 i 的维数或自由度数, $r = \sum_i N_i r_i$ 为所有粒子的总自由度数.但因子 $h^{\sum_i N_i r_i}$ 与"正则系综"中的因子 h^{3N} 一样,在通常情况下对计算热力学量的实用意义不大(或许在量子统计中有用.若按 Einstein 约定求和,指数 $r = \sum_i N_i r_i$ 有时也简写为 $r = N_i r_i$,对 i 求和.另外,也可将 $\frac{1}{h^{\sum_i N_i r_i}}$ 因子归入 $d\Omega$ 中),而且一个粒子到底占据几个"相格"并不十分清楚.

设组元 i 的"易逸度"或"绝对活度"为

$$z_i = \exp(\beta\mu_i) = \exp(-\alpha_i) \tag{2.24}$$

再根据数学公式

$$\sum_{N_i} \frac{x^{N_i}}{N_i\,!} = \sum_{N_i} \left(\frac{e}{N_i}x\right)^{N_i} = \exp(x) \tag{2.25}$$

可将(2.23)式写为

$$\tilde{Z} = \prod_i \exp(z_i Z_i) = \exp\left(\sum_i z_i Z_i\right) \tag{2.26}$$

因此,"巨正则配分函数"$\tilde{Z}$ 与组元 i 的"正则配分函数"Z_i 之间的关系如下:

$$\tilde{Z} = \exp\left[\sum_i (z_i Z_i)\right] \tag{2.27}$$

式中 $Z_i^{N_i}$ 是积分

$$\int_\Omega \exp(-\beta\varepsilon)\, d\Omega(\varepsilon) = \frac{1}{h^{\sum_i N_i r_i}} \int_\Gamma \exp(-\beta\varepsilon)\, d\Gamma(\varepsilon) \tag{2.28}$$

其中 $d\Omega = \frac{d\Gamma}{h^{\sum_i N_i r_i}}$.

当然也可以将其中的的"积分形式"全部转换为"求和形式".

根据(2.23)式,若将对 i 的"连乘" $\prod_i$ 和对 N_i 的"求和" $\sum_{N_i}$ 的次序颠倒过来,也可以得到同样的结果:

$$\begin{aligned}\tilde{Z} &= \sum_{N_i} \prod_i Z_i^{N_i}(\beta, V, N_i)\exp(-\alpha_i N_i) = \sum_{N_i} \prod_i \frac{[Z_i \exp(\beta\mu_i)]^{N_i}}{N_i\,!} \\ &= \exp\left(\sum_i z_i Z_i\right)\end{aligned} \tag{2.29}$$

讨论:

(1) 通过"识别",即与目前已知的物理学公式作比对,可以确定"Lagrange 未定乘数"的物理意义(例如与 Maxwell 最可几理论的统计力学和 Darwin-Fowler 平均值理论的统计力学作比对,就可确定 $\beta = \frac{1}{k_B T}$).现将以上几个"Lagrange 未定乘数"的物理意义归纳如下:

$$\begin{cases} \lambda = 1 \\ \beta = \dfrac{1}{k_B T} \\ \eta = \ln Z \\ \zeta = \ln \tilde{Z} \\ \alpha_i = -\beta\mu_i \end{cases} \tag{2.30}$$

式中 k_B 为 Boltzmann 常数，T 为 Kelvin 温度，μ_i 为第 i“组元”的“化学势”（或“热力学势”），Z 是“正则系综的配分函数”，$\tilde{Z}$ 是“巨正则系综的巨配分函数”. 不难看出，“Lagrange 未定乘数”可以是常数，可以是热力学量，也可以是某种函数关系式.

（2）必须指出的是，在“系综理论”中，刻意追求统计力学能对“粒子”作出什么“描述或刻画”，正如 Maxwell 和 Gibbs 所说，实在是一种浪费、奢侈和错误的想法，因而不必拘泥于对“状态数”的“求和形式”. 强调“求和形式”的言下之意，潜意识中或下意识中就是试图追求对“粒子”作出“描述或刻画”.“状态数”的“求和形式”在许多场合很可能是仅仅作为在推导过程中的“拐棍”来使用的. 而常用的、方便的“积分形式”，却是“系综描述”所需要的，是满足“系综理论”之前提条件的，同时由于粒子数 $N \to \infty$，且 $\dfrac{N}{V} \to \text{const.}$，因而在数学上也是被允许的. 在 Gibbs 的《统计力学的基本原理》一书中，许多结果的推导就是以“积分形式”写成的. 实际上一些标榜“能够描述或刻画”“粒子”的“老式”统计力学（例如 Maxwell 最可几理论的统计力学和 Darwin-Fowler 平均值理论的统计力学），在计算过程中也常常不得不使用“积分形式”（只是含糊其词而已）. 当然，区别于对“状态数”求和，对“能级”的“求和形式”在大多数情况下还是必须坚持的. 因此，在“系综理论”中，对“状态数”建议采用“积分”，对“能级”仍用“求和”是方便、合适的. 数学方法取何种形式，基本上反映了问题的物理学内涵和物理学家的世界观.

2.1.2　巨正则系综中的 Bose 分布和 Fermi 分布

在“巨正则系综”中，用得最多的是 Bose 分布和 Fermi 分布.

在统计力学中，除了 Maxwell 分布之外，就是 Bose 分布和 Fermi 分布. R. K. Pathria 在《Statistical Mechanics》一书的“历史回顾”中说：“截至目前为止，尚未发现第 3 类粒子.（To date, no third category of particles has been discovered.）”亦即，到目前为止，除了这 3 种分布外，没有第 4 种分布.

“巨正则系综”中，“系综数密度”是

$$\rho = \exp\left(-\zeta + \beta\sum_i \mu_i N_i - \beta\varepsilon\right) \tag{2.31}$$

对于“组元数”为 $i=1$ 的 Bose 分布和 Fermi 分布而言，由（2.27）式有“巨配分函数”的对数

$$\zeta = \ln \widetilde{Z} = \sum_i (z_i Z_i) = \sum_i \int_\Omega \exp[\beta(\mu - \varepsilon)] \mathrm{d}\Omega$$

$$= \int_\Omega \exp[\beta(\mu - \varepsilon)] \mathrm{d}\Omega \tag{2.32}$$

式中 ε 是每个"系统"的 Hamiltonian, $f(\varepsilon) = \exp[\beta(\mu - \varepsilon)]$是"统计权重".

若"组元数"为 $i=1$ 时的"系综"中有 N 个"量子系统",设每个"量子系统"有"能级"数为 j,则所有 N 个"量子系统"共有 $N \times j$ 个"量子态".而每个"量子系统"的"统计权重"可以写成其中所有"能级"的"统计权重"的求和形式:

$$f(\varepsilon_k) = \sum_j \exp[j\beta(\mu - \varepsilon_k)] = \sum_j \{\exp[\beta(\mu - \varepsilon_k)]\}^j \tag{2.33}$$

式中 ε_k 是第 k 个"量子系统"的 Hamiltonian.

当 $j = 0,1,2,3,\cdots$有许多种"能级"(对应于 Bose 分布)时,和当 $j = 0,1$ 有两种"能级"(对应于 Fermi 分布)时,(2.33)式中每个"量子系统"的"统计权重"就分别是

$$f(\varepsilon_k) = \begin{cases} \dfrac{1}{1 - \exp[-\beta(\varepsilon_k - \mu)]} & \text{(Bose 分布)} \\ 1 + \exp[-\beta(\varepsilon_k - \mu)] & \text{(Fermi 分布)} \end{cases} \tag{2.34}$$

或

$$f(\varepsilon_k) = \{1 \mp \exp[-\beta(\varepsilon_k - \mu)]\}^{\mp 1} \quad (\text{“−” 号 Bose 分布,“+” 号 Fermi 分布}) \tag{2.35}$$

在计算 Bose 分布($j = 0,1,2,\cdots$)每个"量子系统"的"统计权重"时,用到了数学中的"等比级数"求和公式

$$\sum_j \exp(jx) = \frac{1}{1 - \exp(jx)} \tag{2.36}$$

"等比级数"求和公式(2.36)式值得重视:利用这一求和公式可以将看上去比较复杂的 Bose 分布的"统计权重"化为较为简单的"求和形式".

由于"巨正则系综"中的统计"生成函数"(即"母函数")是"巨配分函数的对数" $\zeta = \ln \widetilde{Z}$,其中

$$\widetilde{Z} = \exp(\zeta) = \exp\left[\sum_k (z_k Z_k)\right] = \prod_k \exp(z_k Z_k) = \prod_k \widetilde{Z}_k \tag{2.37}$$

(式中 $\widetilde{Z}_k = \exp(z_k Z_k)$)即"巨配分函数的对数"必须满足关系式 $\ln \widetilde{Z} = \sum_k \ln \widetilde{Z}_k$(或 $\zeta = \sum_k \zeta_k$,式中 $\zeta_k = \ln \widetilde{Z}_k$),因而必须首先对每个"量子系统"的"统计权重"(2.35)式等号两边取对数,然后对 k 自 1 至 N 求和.结果有

$$\zeta = \ln \widetilde{Z} = \mp \sum_k \ln\{1 \mp \exp[-\beta(\varepsilon_k - \mu)]\}$$

$$(\text{“−” 号 Bose 分布,“+” 号 Fermi 分布}) \tag{2.38}$$

若将 ε_k 理解为每个经典"系统"的 Hamiltonian,则(2.37)式的 ζ 也可以被解释成非量子"系综"的"巨配分函数的对数".

对于"系统"的 Hamiltonian 均为 ε 的连续分布情况,可将"求和"换成"积分".此时,对应于(2.35)式的"统计权重"是

$$f(\varepsilon) = \{1 \mp \exp[-\beta(\varepsilon - \mu)]\}^{\mp 1} \quad (\text{“}-\text{” 号 Bose 分布,“}+\text{” 号 Fermi 分布}) \tag{2.39}$$

将"统计权重"(2.39)式取对数,然后乘以"微状态数"$\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)$并积分,则对应于(2.38)式的"巨配分函数的对数"是

$$\zeta = \ln \widetilde{Z} = \mp \int_{\Omega} \ln\{1 \mp \exp[-\beta[\varepsilon - \mu]]\}\mathrm{d}\Omega$$

$$(\text{“}-\text{” 号 Bose 分布,“}+\text{” 号 Fermi 分布}) \tag{2.40}$$

其详细推导,亦可参阅 D. ter Haar 的书《Elements of Statistical Mechanics》(Rinehart,New York,1954;有中译本《统计力学基础》,上海科学技术出版社,1980).

讨论:必须指出的是,由于 Bose 分布和 Fermi 分布在具体计算中十分繁复甚至十分困难,如果换用"统计权重"来进行计算的话(这时"态密度"将由于"分部积分"而发生变化)则在大多数情况中将出现 Boltzmann 分布的"级数"表达式,因而在实际分析研究过程中,往往用 Boltzmann 分布(相当于"级数"的第一项)来近似地代替这两种分布.

2.1.3 关于微正则系综、正则系综和巨正则系综中"系综数密度"的讨论

(1) ① 微正则系综中"系综数密度"为

$$\rho = \begin{cases} \text{const.} & (\text{当}\langle\varepsilon\rangle \leqslant \varepsilon \leqslant \langle\varepsilon\rangle + \delta\varepsilon) \\ 0 & (\text{当 } \varepsilon \text{ 在能量壳层之外}) \end{cases} \tag{2.41}$$

② 正则系综中"系综数密度"为

$$\begin{cases} \rho = \dfrac{1}{Z}\exp(-\beta\varepsilon) \\ Z = \displaystyle\int_{\Omega}\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega \end{cases} \tag{2.42}$$

③ 巨正则系综中"系综数密度"为

$$\begin{cases} \rho = \dfrac{1}{\widetilde{Z}}\exp\left[\beta\left(\sum_i (\mu_i N_i) - \varepsilon\right)\right] \\ \widetilde{Z} = \exp\left[\sum_i (z_i Z_i)\right] \\ z_i = \exp(\beta\mu_i) \\ Z_i = \displaystyle\int_{\Omega}\exp(-\beta\varepsilon_i)\mathrm{d}\Omega \end{cases} \tag{2.43}$$

(2)“系综数密度”是统计力学赖以计算的根本,因而其重要性是不言而喻的.

(3) 求得“系综数密度”的基本原理就是“熵极大”.根据“熵极大”原理,可以得到“系综理论”所必须符合的条件是

$$\begin{cases} \delta\int_{\Omega}\rho\ln\rho\mathrm{d}\Omega = 0 \\ \delta^2\int_{\Omega}\rho\ln\rho\mathrm{d}\Omega > 0 \end{cases} \tag{2.44}$$

再加上归一化条件

$$\int_{\Omega}\rho\mathrm{d}\Omega = 1 \tag{2.45}$$

就能够在“广义变分原理”下算出各类系综的“系综配分函数”(当然在“正则系综”和“巨正则系综”情况下还要增加其他“约束条件”).

(4)“系综数密度”中最关键的是“配分函数”,因而对“配分函数”的探讨要格外重视.

(5) Bose 分布和 Fermi 分布中“巨正则系综”的“系综数密度”具有某种特殊性,“系综巨配分函数”的对数的“分立”形式和“连续”形式分别是

$$\ln\widetilde{Z} = \begin{cases} -\sum_{k}\ln\{1-\exp[-\beta(\varepsilon_k-\mu)]\} & (\text{Bose 分布}) \\ \sum_{k}\ln\{1+\exp[-\beta(\varepsilon_k-\mu)]\} & (\text{Fermi 分布}) \end{cases} \tag{2.46}$$

(式中 ε_k 为第 k 个“量子系统”的 Hamiltonian,若将 ε_k 理解为每个经典“系统”的 Hamiltonian,则(2.46)式的 $\zeta=\ln\widetilde{Z}$ 也可以被解释成非量子“系综”的“巨配分函数的对数”.)和

$$\ln\widetilde{Z} = \begin{cases} -\int_{\Omega}\ln\{1-\exp[-\beta(\varepsilon-\mu)]\}\mathrm{d}\Omega & (\text{Bose 分布}) \\ \int_{\Omega}\ln\{1+\exp[-\beta(\varepsilon-\mu)]\}\mathrm{d}\Omega & (\text{Fermi 分布}) \end{cases} \tag{2.47}$$

(式中 ε 为每个“系统”的 Hamiltonian).

(6) Bose 分布和 Fermi 分布中“巨正则系综”的“巨配分函数”还可以化为用(1.82)式中的“统计权重”表示的形式(其好处是,可以利用“级数求和公式”将 Bose 分布和 Fermi 分布中的“统计权重”化为“Boltzmann 分布”“统计权重”的求和形式,以便应用“Laplace 变换”),但“态密度”将有所变化.详见表 2.5 前的讨论.

2.1.4 关于“配分函数”的讨论

(1)“配分函数”这一术语或概念是 Darwin 和 Fowler 于 1922 年首先引入的,R. C. Tolman 称之为“状态上的和”.实际上时至今日,由于量子力学“能级”概念的

出现,“配分函数”这一术语已不仅仅是“状态上的和”(“sum-over-states”),还同时是“能级上的和”(“sum-over-energy level”). Z 是德文词 Zustandssumme 的缩写.(Partington 在 1949 年认为,“配分函数”“这一定不是指 Zustandssumme 这个词的译名”.)

N. Wiener(1894~1964)在他的《Cybernetics:Or Control and Communication in the Animal and the Machine》(2nd ed., MIT Press and John Wiley & Sons, Inc., 1961;中译本《控制论》,科学出版社,1962,1963)一书的第 2 章“群和统计力学”中指出:“在 Gibbs 的统计力学方法中,采用了如下一种手续,不过这个手续是隐含采用的,Gibbs 本人从来没有清楚地意识到.这就是把一个复杂的偶然事件分解成一个由许多比较局部的偶然事件构成的无限序列——第 1 个、第 2 个、第 3 个,等等,它们各有一个已知的几率.而且,这些构成无限序列的比较局部的偶然事件的几率之和,就表示这较大的偶然事件的几率.因此,我们虽然不能在所有可能设想的场合都用几率求和来得到总事件的几率——因为任意个零之和仍为零,但如果总事件中各个偶然事件能够按照第 1、第 2、第 3,等等排列起来构成一个序列,其中每一项都有一确定的能用一正整数标示的位置,我们就能够对全部几率求和.”Wiener 此处提到的“对全部几率求和”,实际上正是“配分函数”的做法. Wiener 接着说:“H. L. Lebesgue(1875~1941)对 Gibbs 理论所作的贡献,就在于他证明了……Gibbs 理论本身并不包含任何矛盾.”(Lebesgue 是著名数学家)

(2)“配分函数”起到了宏观热力学性质的源函数(母函数、生成函数)的巨大作用.它在统计力学中的地位,相当于“波函数”在量子力学中的地位.有了“配分函数”Z 后,统计力学的计算完全进入程式化的阶段.只要写出了问题的“配分函数”,则所有的热力学量都可以被求出来,当然只有粒子数 N、内能 E 和熵 S 的统计表达式是最基本的,其他的统计表达式都是衍生的.

(3)“配分函数”的求得,一如“状态上的和”和“能级上的和”这两种说法所指.例如,对于“正则系综”,其中一个“系统”的“配分函数”可以有两种表示:$Z_1=\sum_k g_k \exp(-\beta\varepsilon_k)$ 或者 $Z_1=\int_\Omega g\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega$,式中 $f(\varepsilon)=\exp(-\beta\varepsilon)$ 是“正则系综统计权重”.由于粒子数 $N\to\infty$,且 $\frac{N}{V}\to\text{const.}$,因而“状态上的和”通常用积分 $Z_1=\int_\Omega g\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega$ 表示,但“能级上的和”则因为“能级”不是连续的所以一般只能用求和 $Z_1=\sum_k g_k\exp(-\beta\varepsilon_k)$ 表示.

(4)对 Maxwell 分布而言,由于粒子的全同性(即“不可分辨性”),因而根据 Stirling 近似公式

$$\ln N! = N(\ln N-1) = N\ln\left(\frac{N}{\mathrm{e}}\right) \tag{2.48}$$

即

$$N! = \left(\frac{N}{\mathrm{e}}\right)^N \tag{2.49}$$

(与(2.22)式中的处理相仿)可将"系综配分函数"Z 严格地定义为

$$Z = \frac{1}{N!}Z_1^N = \left(\frac{\mathrm{e}}{N}Z_1\right)^N \tag{2.50}$$

式中 Z_1 是一个"系统"的"配分函数".

于是,定义

$$\mathcal{Z}_1 = \frac{\mathrm{e}}{N}Z_1 \tag{2.51}$$

更为方便.此时

$$Z = (\mathcal{Z}_1)^N \tag{2.52}$$

这样做的目的是为了防止在熵计算中出现"Gibbs 佯谬".所谓"Gibbs 佯谬"系指,若两个系统中的粒子是相同的,则联合系统的"熵差"并不等于零.具体说来,在"Gibbs 佯谬"中"熵差"将多出 $2Nk_B\ln 2$ 这没有任何解释、不合情理的一项.

因此,凡是在"系统"的"配分函数"Z_1 前有乘以因子$\left(\frac{\mathrm{e}}{N}\right)$的写法,都表示"已经不再有 Gibbs 佯谬".

(5) "巨正则系综的巨配分函数"$\widetilde{Z}$ 由于结构巧妙,最后可化为较简单的形式:

$$\begin{cases} \widetilde{Z} = \exp\left[\sum_i z_i Z_i\right] \\ z_i = \exp(\beta\mu_i) \\ Z_i = \int_\Omega \exp(-\beta\varepsilon_i)\mathrm{d}\Omega \end{cases} \tag{2.53}$$

此式也表明了"巨正则系综的巨配分函数"$\widetilde{Z}$ 与"正则系综的配分函数"Z 之间的关系.

(6) "正则配分函数"Z 与"微正则配分函数"D 之间的关系如下:

$$Z = \left(\frac{\mathrm{e}}{Nh^3}\right)^N \int \exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{2.54}$$

式中 $D(\varepsilon) = \frac{\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon}$ 为"状态数密度"(或"态密度"),亦即"微正则系综配分函数".(2.54)式有时候也可以被写成

$$Z = \left[\frac{\mathrm{e}}{Nh^3}\int \exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right]^N \tag{2.55}$$

的形式.(2.55)式这一形式的"正则配分函数"与(2.54)式之间的区别在于,此(2.55)式形式中的 ε 是每个"系统"的 Hamiltonian,而(2.54)式中的 ε 是整个"系综"的 Hamiltonian.关于"状态数密度"$D(\varepsilon)$的概念,将在下面 2.2 节中详述.

(7) 综合以上两条可以看出，“微正则配分函数”D、“正则配分函数”Z 和“巨正则系综的配分函数”$\widetilde{Z}$ 之间有着确定的关系. 因而只要知道“正则配分函数”Z，其余两个“配分函数”不难求得.

关于微正则系综、正则系综和巨正则系综的配分函数见表 2.1 和表 2.2.

表 2.1　微正则系综、正则系综和巨正则系综的配分函数

微正则系综的配分函数	$D(\varepsilon)=\dfrac{\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}$ 当每个系统的 $\varepsilon=\sum\limits_{k=1}^{3}\left(\dfrac{1}{2m}\right)p_k^2$ 时，微配分函数即状态数密度是 $D(\varepsilon)=\left[\dfrac{eV}{N}\left(\dfrac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N\dfrac{\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}$　(其他情况见表 2.4)
正则系综的配分函数	$Z(\varepsilon)=\left[\dfrac{e}{Nh^3}\int\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega\right]^N=\left[\dfrac{e}{Nh^3}\int\exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right]^N$ (式中 $D(\varepsilon)=\dfrac{\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}$ 为状态数密度，亦即微正则系综配分函数) 正则配分函数 Z 与微正则配分函数 D 之间的关系如下： $Z=\left[\dfrac{e}{Nh^3}\int\exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right]^N$ (式中 ε 是每个“系统”的 Hamiltonian)
巨正则系综的巨配分函数	$\widetilde{Z}(\varepsilon,N)=\sum\limits_{N_i}\prod\limits_{i}\left(\dfrac{e}{N_i}\exp(\beta\mu_i)\right)^{N_i}\cdot\left[\dfrac{1}{h^{\sum_i N_i r_i}}\int_{\Gamma}\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Gamma(\varepsilon)\right]$ 巨正则配分函数 $\widetilde{Z}$ 与组元 i 的正则配分函数 Z_i 之间的关系如下： $\widetilde{Z}=\exp\left[\sum\limits_i(z_iZ_i)\right]$　其中　$Z_i=\int\exp(-\beta\varepsilon_i)\mathrm{d}\Omega$ (式中 $z_i=\exp(\beta\mu_i)$ 为组元 i 的易逸度或绝对活度) Bose 统计和 Fermi 统计中的配分函数，是以上巨配分函数在量子统计中的具体化

表 2.2　Maxwell 分布、Bose 分布和 Fermi 分布的统计权重和巨配分函数

3 种分布	统计权重 $f(\varepsilon)$	单组元粒子的巨配分函数 $\widetilde{Z}$
Maxwell 分布	$f(\varepsilon)=g\exp(-\beta\varepsilon)$ (g 为简并度，下同)	$\widetilde{Z}=\sum\limits_k g_k\exp(-\beta\varepsilon_k)$ $\widetilde{Z}=\int g[\exp(-\beta\varepsilon)]D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$

续表

3种分布	统计权重 $f(\varepsilon)$	单组元粒子的巨配分函数 $\tilde{Z}$
Bose分布	$f(\varepsilon)=\dfrac{g}{\exp(\alpha+\beta\varepsilon)-1}$ $=\dfrac{g}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]-1}$	$\zeta=\ln\tilde{Z}=-\sum_k\ln\{1-\exp[-\beta(\varepsilon_k-\mu)]\}$ $\zeta=\ln\tilde{Z}=-\int\ln\{1-\exp[-\beta(\varepsilon-\mu)]\}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$
Fermi分布	$f(\varepsilon)=\dfrac{g}{\exp(\alpha+\beta\varepsilon)+1}$ $=\dfrac{g}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1}$	$\zeta=\ln\tilde{Z}=\sum_k\ln\{1+\exp[-\beta(\varepsilon_k-\mu)]\}$ $\zeta=\ln\tilde{Z}=\int\ln\{1+\exp[-\beta(\varepsilon-\mu)]\}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$

1. 巨配分函数在有些书上用 Ξ 表示.

2. 在微正则系综、正则系综和巨正则系综中,能量 ε 是对每个系统而言的,求和或积分是对系综而言的.

3. 在统计力学中,使用 $\beta=\dfrac{1}{k_{\mathrm{B}}T}$, $\hbar=\dfrac{h}{2\pi}$ 是方便的,尤其是前者,其中 k_{B} 为 Boltzmann 常数,h 为 Planck 常数.实际上,“Boltzmann 常数”这一称呼也是 Planck 命名的.

2.2 统计权重 $f(\varepsilon)$ 和状态数密度 $D(\varepsilon)$

系综的“配分函数”中的“被积函数”由两部分的乘积组成:能量在 $\varepsilon\to\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 区间的“微状态数”$\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)$ 和各种“分布”的“统计权重”$f(\varepsilon)$.为了计算“配分函数”中的“被积函数”,必须先得到能量在 $\varepsilon\to\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 区间的“微状态数”$\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)$,而“微状态数”$\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)$ 又是由“状态数密度”(或“态密度”)$D(\varepsilon)$ 和 $\mathrm{d}\varepsilon$ 的乘积构成,因此关键就在于计算“状态数密度”$D(\varepsilon)$.

在附录 A 中引入了“统计分布”(或在容积 V 内,能量在 $\varepsilon\to\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 区间的“粒子数”) $\mathrm{d}N(\varepsilon)$ 的概念,在前面也引入了“统计几率”(或“系综数密度”) $\rho=\dfrac{1}{Z}\exp(-\beta\varepsilon)$ 或 $\rho=\dfrac{1}{\tilde{Z}}\exp\left[\beta\left(\sum_i(\mu_iN_i)-\varepsilon\right)\right]$ 的概念;在附录 A 中还涉及“分布密度”$N'(\varepsilon)=\dfrac{\mathrm{d}N(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}$.本节将着重讨论在 Boltzmann 分布、Bose 分布和 Fermi 分布中的“统计权重”$f(\varepsilon)$,并一般性地研究“状态数密度”(或“态密度”) $D(\varepsilon)$.实际上,$N'(\varepsilon)=\dfrac{\mathrm{d}N(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}=f(\varepsilon)D(\varepsilon)$.

理由是简单的.统计力学中粒子按“状态数”$\Omega(\varepsilon)$ 的“统计分布”(或“能量在 $\varepsilon\to\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 区间的粒子数”) $\mathrm{d}N(\varepsilon)$ 都可以写成如下简单的形式:

$$dN(\varepsilon) = f(\varepsilon)d\Omega(\varepsilon) \tag{2.56}$$

式中 ε(在“系综理论”里)为“系统”的 Hamiltonian.若定义

$$D(\varepsilon) = \frac{d\Omega}{d\varepsilon} \quad 或 \quad d\Omega(\varepsilon) = D(\varepsilon)d\varepsilon \tag{2.57}$$

则(2.56)式就是

$$dN(\varepsilon) = f(\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon \tag{2.58}$$

式中 $f(\varepsilon)$是“统计权重”(或“几率密度”),而 $D(\varepsilon)$被称为“状态数密度”(或“态密度”).

“简并度”g 一般写在“统计权重”$f(\varepsilon)$中,但也有写在“态密度”$D(\varepsilon)$中的情况(这两种写法都有各自的理由).必须注意的是,无论是写在“统计权重”$f(\varepsilon)$中还是写在“态密度”$D(\varepsilon)$中,“简并度”g 只能写一次而不能写两次.

关于“简并度”g 与“自旋”j 的关系,一般情况下是 $g=2j+1$.于是,“自旋”$j=0$ 的“经典粒子”的“简并度”$g=1$;“自旋”$j=\frac{1}{2}$的“非经典粒子”的“简并度”$g=2$.“光子”的“自旋”$j=1$,按道理“简并度”应该是3,但一般的教科书上说“电磁场存在横波条件,满足一个约束方程,所以光子的自旋简并度 $g=2$”,算是交代过去了.实际上,L. de Broglie 早在1930至1940年代曾经研究过“光子”的问题,他提出一种称之为“聚合”的方法,即一种将“自旋数”大于$\frac{1}{2}$的粒子全部分解为自旋$\frac{1}{2}$粒子的组合的方法.他认为“光子”不是“一个”粒子,而是“自旋”$j=\frac{1}{2}$的“两个”粒子的“复合体”,“光子”所满足的方程由“两个”“Dirac 方程”聚合而成,de Broglie 发现用这种“聚合”方法能够很好地解释光的中性理论.1934年,de Broglie 在完全“正统”的诠释下建立了复合粒子的波动方程和一整套数学变换. W. Heisenberg 很赞同 de Broglie 的这一看法.他后来说:“根据1936年 de Broglie 的思想,光量子一定是复合实体.作为一个重大原理,它所带来的难题与物质波发现所引起的疑问同等重要.”重温 de Broglie 的“聚合”理论,或许对“光子的自旋简并度 $g=2$”就比较容易理解了.

此外,由量子力学,s 维“谐振子”第 i 能级的“简并度”为 $g=\frac{(i+s-1)!}{i!\ (s-1)!}$,见3.3节中(3.82)式.

有了“简并度”g 后,就可以正确地讨论“统计权重”$f(\varepsilon)$或“状态数密度”$D(\varepsilon)$.而讨论“统计权重”$f(\varepsilon)$和“状态数密度”$D(\varepsilon)$的目的,是为了计算“能量在 $\varepsilon\to\varepsilon+d\varepsilon$ 区间的粒子数”$dN(\varepsilon)$或系综的“配分函数”Z.

2.2.1 统计权重 $f(\varepsilon)$

平衡态统计力学中最常用的统计权重,就是2.1节表2.2中所列的3种分布的

统计权重 $f(\varepsilon)$：

$$\begin{cases} f(\varepsilon)=\dfrac{g}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]-1} & \text{(Bose 分布)} \\ f(\varepsilon)=g\exp(-\beta\varepsilon) & \text{(Boltzmann 分布)} \\ f(\varepsilon)=\dfrac{g}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1} & \text{(Fermi 分布)} \end{cases} \tag{2.59}$$

其中 Boltzmann 分布的统计权重是由“正则系综”得到的，而 Bose 分布和 Fermi 分布的统计权重是由“巨正则系综”得到的. 式中 $\beta\mu=-\alpha$.

如果从“巨正则系综”推导，则 Boltzmann 分布的统计权重应该是

$$f(\varepsilon)=g\exp[-\beta(\varepsilon-\mu)] \quad \text{(Boltzmann 分布)} \tag{2.60}$$

由(2.60)式可以看出，某些统计力学教科书中将“巨正则系综”中的“Lagrange 未定乘数”$\alpha=-\beta\mu$ 与“正则系综”中的“Lagrange 未定乘数”η 混用，原来是出自此处.

Maxwell 分布律可视为 Boltzmann 分布的统计权重的特例.

此外，利用“等比级数”的求和公式，(2.59)式中的 Bose 分布和 Fermi 分布还可以被分别写成如下形式：

$$f(\varepsilon)=\begin{cases} \mp\sum\limits_{j=0}^{\infty}(\pm 1)^j g\exp[-j\beta(\mu-\varepsilon)] & (\varepsilon<\mu) \\ \sum\limits_{j=0}^{\infty}(\pm 1)^j g\exp[-(j+1)\beta(\varepsilon-\mu)] & (\varepsilon>\mu) \end{cases} \tag{2.61}$$

每一公式的上排为 Bose 分布，下排为 Fermi 分布. 式中 j 可被理解为是数学上的“项”数.

将 Bose 分布和 Fermi 分布写成(2.61)式的形式是为了对这两种分布也可以首先进行如第 3 章中所述的 Laplace 变换（而将求和运算作为第二步）.(2.61)式个中所蕴含的物理学意义也值得玩味.

2.2.2 状态数密度 $D(\varepsilon)$

状态数密度 $D(\varepsilon)$ 又被称为“态密度”. 由于 $D(\varepsilon)=\dfrac{\partial\Omega}{\partial\varepsilon}$，而且当 $\Omega=\Omega(\varepsilon)$ 时 $D(\varepsilon)=\dfrac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}\varepsilon}$，所以只要知道 $\Omega=\Omega(\varepsilon)$ 就可以得到 $D(\varepsilon)$. 与此同时，关于 $\Omega=\Omega(\varepsilon)$，它既与“相体积元” $\mathrm{d}\Gamma=\prod\limits_k \mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k$ 有关，又与具体的 $\varepsilon(p_k)$ 的形式有关，因此 $\Omega=\Omega(\varepsilon)$ 因问题不同而不同.

1. 每个系统“微状态数”的动量表象

(1) 首先，必须注意的是：由 $\mathrm{d}\Gamma=\prod\limits_k \mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k$ 和 $\mathrm{d}\Omega=\dfrac{1}{h^{3N}}\mathrm{d}\Gamma$，可知

$$d\Omega(p_k) = [d\Omega_1(p_k)]^N \tag{2.62}$$

式中 N 为“系统”中的粒子数,但一般情况下 $d\Omega(\varepsilon) \neq [d\Omega_1(\varepsilon)]^N$.

(2) 其次,关于“微状态数”.因为每个系统的“微状态数”

$$d\Omega_1 = \frac{1}{h^3} d\Gamma_1 = \frac{1}{h^3} \prod_{k=1}^{3} dp_k dq_k \tag{2.63}$$

由(2.63)式可知(2.62)式是对的.而每个系统的“状态数”是

$$\Omega_1 = \frac{1}{h^3} \int \prod_{k=1}^{3} dp_k \int \prod_{1}^{3} dq_k \tag{2.64}$$

由于(已隐含“系统‘Hamiltonian’ε 仅与系统动量 p 有关”的假设)

$$\int \prod_{k=1}^{3} dq_k = V \tag{2.65}$$

因此每个系统的“状态数”成为

$$\Omega_1 = \frac{V}{h^3} \int \prod_{k=1}^{3} dp_k \tag{2.66}$$

式中 V 为容积式中.

(3) 一般情况下,可在(“μ 相空间”的)动量空间作“球坐标”变换,故而每个系统的“状态数”可被写成

$$\Omega_1 = \frac{V}{h^3} \int_0^p p^2 dp \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^p p^2 dp \tag{2.67}$$

即其“微状态数”是

$$d\Omega_1 = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} p^2 dp \tag{2.68}$$

如果不是 3 维动量和 3 维坐标的“相空间”,而是 1 维动量和 1 维坐标的“相线”,“相线”长为 $V_{(1)}$,则对应于(2.68)式的是

$$d\Omega_1 = \frac{V_{(1)}}{h} dp = \frac{V_{(1)}}{2\pi\hbar} dp \tag{2.69}$$

如果不是 3 维动量和 3 维坐标的“相空间”,而是 2 维动量和 2 维坐标的“相面”,“相面”面积为 $V_{(2)}$,则对应于(2.68)式的是

$$d\Omega_1 = \frac{V_{(2)}}{2\pi\hbar^2} p dp \tag{2.70}$$

综合这 3 种情况,可知 $d\Omega_1$ 与 dp 之间的关系是

$$d\Omega_1 = \frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{s}{2} - 1\right)!} p^{s-1} dp \tag{2.71}$$

式中 s 为“μ 相空间”的“维数”(参阅(2.86)式).

2. 每个系统的"微状态数"的能量表象

以上讨论纯粹是"几何学"的.以下讨论则着重研究 p 与 ε 之间的关系,即"力学"上的要求.统计力学之所以是"统计力学",就是在统计中加入了力学因素.将变量由 p 换成 ε 后,在某些问题尤其是粒子之间存在相互作用的问题中,用 $\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)$ 和"态密度"$D(\varepsilon)$讨论和计算都十分方便.

以下一般地讨论 3 维动量和 3 维坐标的"相空间"(μ 空间).为了讨论的方便,假设粒子(气体分子)的"Hamiltonian"ε 仅仅与其动量 p 有关.这一忽略"势能"的假定,或许可以由经典力学中的"化动量正则变换"或"化动能正则变换"得到,至于不能忽略"势能"的情况,可以另作考虑(详见 2.6 节).如果系统(粒子)的"Hamiltonian"ε 中不含"转动动能"和"振动动能",则此系统是"单原子分子".在本章中,以"单原子分子"理想气体作为研究的重心.

(1) 首先,在"非相对论"条件下,

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2 \tag{2.72}$$

将(2.72)式代入(2.68)式后得到

$$\mathrm{d}\Omega_1 = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}\varepsilon \tag{2.73}$$

(2) 其次,在"相对论"(光子)条件下,

$$\varepsilon = cp \tag{2.74}$$

(式中 c 为光速)将(2.74)式代入(2.68)式后得到

$$\mathrm{d}\Omega_1 = \frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon \tag{2.75}$$

(3) 第三,在另一种"相对论"条件下,

$$\varepsilon = c\sqrt{p^2 + (m_0 c)^2} \tag{2.76}$$

(式中 m_0 为静质量)将(2.76)式代入(2.68)式后得到

$$\mathrm{d}\Omega_1 = \frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2 - (m_0 c^2)^2}\mathrm{d}\varepsilon \tag{2.77}$$

此外,在较一般的条件下(l 次 s 维),同样,为了讨论的方便,假设粒子的"Hamiltonian"ε 仅仅与其动量 p 有关,至于不能忽略"势能"的情况,则另作考虑,详见 2.6 节.而且,系统同样是"单原子分子"理想气体.

$$\varepsilon = ap^l = a\left[p_1^2 + \cdots + p_s^2\right]^{\frac{l}{2}} \tag{2.78}$$

(式中 a 为任意常速度,l 和 s 为一正整数)将(2.78)式代入(2.71)式后得到

$$\mathrm{d}\Omega_1 = \frac{V_{(s)}}{h^s}\frac{2\pi^{\frac{s}{2}}}{\left(\frac{s}{2}\right)!}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}}\left(\frac{s}{l}\right)\varepsilon^{\frac{s}{l}-1}\mathrm{d}\varepsilon$$

$$= \frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l} \left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}} \frac{1}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!} \varepsilon^{\frac{s}{l}-1} d\varepsilon \tag{2.79}$$

式中 $V_{(s)} = \int_\Gamma \prod_{k=1}^{s} dq_k$.

除了第 3 种情况(2.76)式的 $\varepsilon = c\sqrt{p^2+(m_0c)^2}$ 之外，“微状态数”的“能量表象”$d\Omega_1(\varepsilon)$都可以被包含在(2.79)式之内，其中 l 次 s 维可以被取为任意正整数(在第一种情况中 $l=2, s=3$；在第 2 种情况中 $l=1, s=3$)．以下的讨论将主要集中在这两类情况中．

可以将根据以上讨论得到的“态密度”$D(\varepsilon)$汇集在表 2.3 中．

表 2.3　常用的 3⊕3 维相空间中的“态密度”$D(\varepsilon)$(通常统计方案)

p 与 ε 之间的关系	“态密度”$D(\varepsilon)$
非相对论条件下 $\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2$	$D(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$
相对论(光子)条件下 $\varepsilon = cp$	$D(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2 (\hbar c)^3}\varepsilon^2$
相对论条件下 $\varepsilon = c\sqrt{p^2+(m_0c)^2}$	$D(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-(m_0c^2)^2}$
$\varepsilon = ap^l = a[p_1^2+\cdots+p_s^2]^{\frac{l}{2}}$	$D(\varepsilon) = \frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}} \frac{1}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\varepsilon^{\frac{s}{l}-1}$

3. 系综“微状态数”的能量表象

以上讨论可以方便地推广到 3N⊕3N 相空间(Γ 空间)中．在 3N⊕3N 相空间中，代替(2.63)式的是

$$d\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \prod_{k=1}^{3N} dp_k dq_k \tag{2.80}$$

于是，代替(2.66)式的是

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \iint \prod_{k=1}^{3N} dp_k dq_k \tag{2.81}$$

由于(已隐含“系统‘Hamiltonian’ε 仅与系统动量 p 有关”的假设)，

$$\int \prod_{k=1}^{3N} dq_k = V^N \tag{2.82}$$

因而

$$\Omega = \frac{V^N}{h^{3N}} \int \prod_{k=1}^{3N} dp_k \tag{2.83}$$

式中 $\int \prod_{k=1}^{3N} \mathrm{d}p_k$ 是半径为动量 p 的球的体积 $V(p)$.

利用数学公式(被称为"推广的 Dirichlet 积分"):半径为 R 的 l 次 sN 维球的体积是

$$V_{(sN)}(R) = \left[\frac{2\pi^{\frac{s}{2}}}{l} \cdot \frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]^N \cdot \frac{R^{sN}}{\left(\frac{sN}{l}\right)!} \tag{2.84}$$

(顺便指出:J. E. Mayer 和 M. G. Mayer 的《统计力学》一书附录 III 中的有关公式是统一的"推广的 Dirichlet 积分"(2.84)式的两种特殊情况. 然而 J. E. Mayer 和 M. G. Mayer却错过了此统一的"推广的 Dirichlet 积分"(2.84)式!)由此得到代替(2.67)式的是

$$\Omega = V^N \left(\frac{1}{4\pi\hbar^2}\right)^{\frac{sN}{2}} \frac{p^{sN}}{\left(\frac{sN}{2}\right)!} \tag{2.85}$$

而代替(2.68)式的则是

$$\mathrm{d}\Omega = 2V^N \left(\frac{1}{4\pi\hbar^2}\right)^{\frac{sN}{2}} \frac{p^{sN-1}}{\left(\frac{sN}{2}-1\right)!}\mathrm{d}p \tag{2.86}$$

再考虑 p 与 ε 之间的关系. 注意:为了讨论的方便,假设粒子的"Hamiltonian" ε 仅仅与其动量 p 有关,至于不能忽略"势能"的情况,则另作考虑(详见 2.6 节). 而且,系统同样是"单原子分子"理想气体.

(1) 首先是(2.72)式,可得

$$\mathrm{d}\Omega = \left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \frac{\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}\mathrm{d}\varepsilon \tag{2.87}$$

(2) 其次是(2.74)式,可得

$$\mathrm{d}\Omega = \left[\frac{\mathrm{e}V}{N\pi^2(\hbar c)^3}\right]^N \cdot \frac{\varepsilon^{3N-1}}{(3N-1)!}\mathrm{d}\varepsilon \tag{2.88}$$

(3) 第三是(2.76)式,可得

$$\mathrm{d}\Omega = 2\left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{1}{4\pi(\hbar c)^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \frac{\varepsilon\left[\varepsilon^2-(m_0c^2)^2\right]^{\frac{3N}{2}-1}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}\mathrm{d}\varepsilon \tag{2.89}$$

此外,对较一般条件下(l 次 s 维)的(2.78)式,可得

$$\mathrm{d}\Omega = \left[\frac{2\mathrm{e}V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl} \cdot \left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}} \cdot \frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]^N \cdot \frac{\varepsilon^{\frac{sN}{l}-1}}{\left(\frac{sN}{l}-1\right)!}\mathrm{d}\varepsilon \tag{2.90}$$

除了较为特殊的(2.89)式外，较为一般的(2.90)式是统计力学关注的重点.(2.87)式和(2.88)式实际上是(2.90)式的特例(对(2.87)式是 $l=2,s=3$；对(2.88)式是 $l=1,s=3$).

将这些结果写成"态密度"$D(\varepsilon)=\dfrac{\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}$的形式并归纳成表 2.4.

表 2.4　常用的 $3N\oplus 3N$ 维相空间中的"态密度"$D(\varepsilon)$

p 与 ε 之间的关系	"态密度"$D(\varepsilon)$
非相对论条件下 $\varepsilon=\dfrac{1}{2m}p^2$	$D(\varepsilon)=\left[\dfrac{\mathrm{e}V}{N}\left(\dfrac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N\dfrac{\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}$
相对论(光子)条件下 $\varepsilon=cp$	$D(\varepsilon)=\left[\dfrac{\mathrm{e}V}{\pi^2N(\hbar c)^3}\right]^N\cdot\dfrac{\varepsilon^{3N-1}}{(3N-1)!}$
相对论条件下 $\varepsilon=c\sqrt{p^2+(m_0c)^2}$	$D(\varepsilon)=2\left[\dfrac{\mathrm{e}V}{N}\left(\dfrac{1}{4\pi(\hbar c)^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N\dfrac{\varepsilon[\varepsilon^2-(m_0c^2)^2]^{\frac{3N}{2}-1}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}$
一般情况下(l 次 s 维) $\varepsilon=ap^l=a[p_1^2+\cdots+p_s^2]^{\frac{l}{2}}$	$D(\varepsilon)=\left[\dfrac{2\mathrm{e}V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl}\cdot\left(\dfrac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}}\cdot\dfrac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]^N\cdot\dfrac{\varepsilon^{\frac{sN}{l}-1}}{\left(\frac{sN}{l}-1\right)!}$

2.2.3　关于状态数密度 $D(\varepsilon)$的讨论

(1) 类似的条件也可在(2.69)式和(2.70)式下的"相线"和"相面"中讨论.

(2) 在态密度 $D(\varepsilon)$前除以$N!\ =\left(\dfrac{N}{\mathrm{e}}\right)^N$，是由于考虑了粒子之间的可交换性.

(3) 态密度 $D(\varepsilon)$中 V^N 因子的出现，表明计算是在"Γ 相空间"中进行的；反过来也说明用"系综理论"讨论问题，必然出现 V^N 因子.

(4) 态密度 $D(\varepsilon)$实际上就是"微正则系综"的配分函数.

(5) 由表 2.3 和表 2.4 可以看出，一般情况下 $\Omega=(\Omega_1)^N$；但是一般情况下 $\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)\neq[\mathrm{d}\Omega_1(\varepsilon)]^N$.

(6) 对于 Bose 分布和 Fermi 分布来说，"巨配分函数"的对数可以被化为用"统计权重"

$$f(\varepsilon)=\frac{g}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]\mp 1}\tag{2.91}$$

表示的形式：

$$\zeta=\ln\widetilde{Z}_1=\mp\int_\Omega\ln\{1\mp\exp[-\beta(\varepsilon-\mu)]\}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$$

$$= -\int \frac{\widetilde{D}(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]\mp 1} \tag{2.92}$$

其好处是可以利用“级数求和公式”将 Bose 分布和 Fermi 分布中的“统计权重”化为“Boltzmann 分布”“统计权重”的求和形式，以便应用“Laplace 变换”，但“态密度”将有所变化．这种变化了的“态密度”$\widetilde{D}(\varepsilon)$常被称为“统计密度”．例如：

(1) 对 $\varepsilon=\frac{1}{2m}p^2$ 的“非相对论”理想气体，其“态密度”是 $D(\varepsilon)=\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$，因而其对应于 Bose 分布和 Fermi 分布中“巨正则系综”的“巨配分函数”是

$$\begin{aligned}\zeta = \ln\widetilde{Z}_1 &= \mp\int_{\Omega}\ln\{1\mp\exp[-\beta(\varepsilon-\mu)]\}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\\ &= \mp\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int\varepsilon^{\frac{1}{2}}\ln\{1\mp\exp[-\beta(\varepsilon-\mu)]\}\mathrm{d}\varepsilon\\ &= -\left[\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\cdot\left(\frac{2}{3}\beta\right)\int\frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]\mp 1}\end{aligned} \tag{2.93}$$

（在运算过程中使用了“分部积分法”．）

(2) 对 $\varepsilon=cp$ 的“光子气体”，其“态密度”是 $D(\varepsilon)=\frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\varepsilon^2$，因而其对应于 Bose 分布中“巨正则系综”的“巨配分函数”是

$$\begin{aligned}\zeta = \ln\widetilde{Z}_1 &= -\int\ln[1-\exp(-\beta\varepsilon)]D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\\ &= -\frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\int\varepsilon^2\ln[1-\exp(-\beta\varepsilon)]\mathrm{d}\varepsilon\\ &= -\left[\frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\right]\cdot\left(\frac{1}{3}\beta\right)\int\frac{\varepsilon^3\mathrm{d}\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon)-1}\end{aligned} \tag{2.94}$$

（在运算过程中使用了“分部积分法”．）

(3) 对 $\varepsilon=c\sqrt{p^2+(m_0c)^2}$（式中 m_0 为静质量）的“相对论气体”，其“态密度”是 $D(\varepsilon)=\frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-(m_0c^2)^2}$，因而其对应于 Bose 分布和 Fermi 分布中“巨正则系综”的“巨配分函数”是

$$\begin{aligned}\zeta = \ln\widetilde{Z}_1 &= \mp\int_{\Omega}\ln\{1\mp\exp[-\beta(\varepsilon-\mu)]\}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\\ &= \mp\frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\int\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-(m_0c^2)^2}\ln\{1\mp\exp[-\beta(\varepsilon-\mu)]\}\mathrm{d}\varepsilon\\ &= -\left[\frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\right]\cdot\left(\frac{1}{3}\beta\right)\int\frac{[\varepsilon^2-(m_0c^2)^2]^{\frac{3}{2}}\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]\mp 1}\end{aligned} \tag{2.95}$$

（在运算过程中使用了“分部积分法”．）

(4) 对 $\varepsilon = ap^l = a[p_1^2 + \cdots + p_s^2]^{\frac{l}{2}}$(式中 a 为任意常速度,l、s 均为一正整数)的"一般"气体,其"态密度"是 $D(\varepsilon) = \frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}} \frac{1}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\varepsilon^{\frac{s}{l}-1}$,因而其对应于 Bose 分布和 Fermi 分布中"巨正则系综"的"巨配分函数"是

$$\begin{aligned}\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 &= \mp \int_\Omega \ln\{1 \mp \exp[-\beta(\varepsilon - \mu)]\} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \\ &= \mp \frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}} \frac{1}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\int \varepsilon^{\frac{s}{l}-1}\ln\{1 \mp \exp[-\beta(\varepsilon - \mu)]\}\mathrm{d}\varepsilon \\ &= -\left[\frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}} \frac{1}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]\cdot\left(\frac{l}{s}\beta\right)\int \frac{\varepsilon^{\frac{s}{l}}\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] \mp 1}\end{aligned} \tag{2.96}$$

(在运算过程中使用了"分部积分法".)在(2.96)式中已经包括了(2.93)式和(2.94)式的结果.

可以看出,在(2.93)式至(2.96)式中后面的积分内,"统计权重"现在化成了

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] \mp 1} \tag{2.97}$$

但这时的"态密度"已不再是原来的 $D(\varepsilon)$ 了.变化了的"态密度"现在已用"统计密度"$\widetilde{D}(\varepsilon)$表示.这一点必须格外注意,否则将导致错误的结果.

"统计密度"$\widetilde{D}(\varepsilon)$汇集在表 2.5 中.

表 2.5　常用的 3⊕3 维相空间中的"统计密度"$\widetilde{D}(\varepsilon)$(用统计权重 $f(\varepsilon)$ 的统计方案)

p 与 ε 之间的关系	"统计密度"$\widetilde{D}(\varepsilon)$
非相对论条件下 $\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2$	$\widetilde{D}(\varepsilon) = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\beta\varepsilon^{\frac{3}{2}}$
相对论(光子)条件下 $\varepsilon = cp$	$\widetilde{D}(\varepsilon) = \frac{V}{6\pi^2(\hbar c)^3}\beta\varepsilon^3$
相对论条件下 $\varepsilon = c\sqrt{p^2 + (m_0c)^2}$	$\widetilde{D}(\varepsilon) = \frac{V}{6\pi^2(\hbar c)^3}\beta[\varepsilon^2 - (m_0c^2)^2]^{\frac{3}{2}}$
$\varepsilon = ap^l = a[p_1^2 + \cdots + p_s^2]^{\frac{l}{2}}$	$\widetilde{D}(\varepsilon) = \frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} s}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}} \frac{1}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\beta\varepsilon^{\frac{s}{l}}$

2.3 系综理论中“配分函数”和热力学量的统计表达式之间的关系

2.3.1 正则系综配分函数 Z 和热力学量的统计表达式之间的关系

(1) 首先,关于能量的平均值,因为

$$E = \langle \varepsilon \rangle = \frac{\int \varepsilon \exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega}{\int \exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{Z}\int\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega$$

$$= \left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\ln\int\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega \tag{2.98}$$

所以

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} \tag{2.99}$$

其中 $Z = \int\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega$ 是“正则系综”的配分函数.

(2) 其次,关于广义力的平均值,因为由 Hamilton 正则方程

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_k} \quad 或 \quad Y_k = -\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_k} \tag{2.100}$$

(其中 x_k 为广义坐标,Y_k 为广义力.注意这里的广义力 Y_k 与热力学中的广义力 X_k 符号相反)所以有

$$\langle Y_k\rangle = \frac{-\int\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_k}\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega}{\int\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{Z}\left(\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial x_k}\right)\int\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial x_k}\ln\int\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega \tag{2.101}$$

因而

$$\langle Y_k\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z}{\partial x_k} \tag{2.102}$$

特别对广义坐标是系统的容积 V,广义力是压强 P 时的热力学第一定律,有

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z \tag{2.103}$$

(3) 第三,关于熵,可以直接引用(1.10)式中的第一式,即

$$S = k_{\mathrm{B}}\left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) \tag{2.104}$$

根据(2.99)式、(2.102)式和(2.104)式，即

$$\begin{cases} E = -\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ Y_k = \dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial \ln Z}{\partial x_k} \\ S = k_{\mathrm{B}}\left(\ln Z - \beta \dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) \end{cases} \tag{2.105}$$

立即可以得到热力学第一定律和其他热力学量．换言之，热力学第一定律可以从“系综理论”的统计力学中被推导出来．

反过来，如果热力学第一定律是已知的，则也可以导出某些热力学量．

例如，由热力学第一定律 $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - \sum_k Y_k \mathrm{d}x_k$（热力学中的 U，在统计力学中换写成 E）有

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}E + \sum_k Y_k \mathrm{d}x_k = -\mathrm{d}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) + \frac{1}{\beta}\sum_k \frac{\partial \ln Z}{\partial x_k}\mathrm{d}x_k \tag{2.106}$$

或用 β 乘以上式，得

$$\beta\left(\mathrm{d}E + \sum_k Y_k \mathrm{d}x_k\right) = -\beta\mathrm{d}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) + \sum_k \frac{\partial \ln Z}{\partial x_k}\mathrm{d}x_k \tag{2.107}$$

因为 $\ln Z(\beta, x_k)$ 的全微分是

$$\mathrm{d}\ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\mathrm{d}\beta + \sum_k \frac{\partial \ln Z}{\partial x_k}\mathrm{d}x_k \tag{2.108}$$

所以(2.107)式成为

$$\beta\left(\mathrm{d}E + \sum_k Y_k \mathrm{d}x_k\right) = \mathrm{d}\left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) \tag{2.109}$$

上式指出 β 也是 $T\mathrm{d}S$ 的积分因子，于是可令

$$\beta = \frac{1}{k_{\mathrm{B}} T} \tag{2.110}$$

将(2.109)和(2.110)两式代入(2.106)式，得到

$$\mathrm{d}S = k_{\mathrm{B}}\mathrm{d}\left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)$$

或积分后有

$$S = k_{\mathrm{B}}\left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)$$

此即(2.104)式．由此可知，从(2.105)式可以导出热力学第一定律 $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - \sum_k Y_k \mathrm{d}x_k$．

(2.104)式中的正则系综配分函数 Z 等于

$$Z = Z_1^N = \left(\frac{e}{N}Z_1\right)^N \tag{2.111}$$

其中 Z_1 是一个系统的配分函数. 如果系统是"可分辨的", 则系数 $\left(\frac{e}{N}\right)$ 可以不写.

(4) 第四, 由 Helmholtz(H. L. F. von Helmholtz, 1821～1894) 自由能 F 与内能 E 的关系

$$F = E - TS \tag{2.112}$$

可得

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln Z = -k_B T\ln Z \tag{2.113}$$

或

$$Z = \int \exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega = \exp(-\beta F) \tag{2.114}$$

同样须注意: (2.114) 式的形式比较特殊. 而且, 对"不可分的"系统来说, 正则系综配分函数 Z 取 (2.111) 式的形式.

因为系综数密度可以被写成(对系统而言可以将 ε 写成 E)

$$\rho = \frac{\exp(-\beta E)}{Z} = \frac{\exp(-\beta E)}{\exp(-\beta F)} \tag{2.115}$$

因而, 有

$$\rho = \exp[\beta(F - E)] \tag{2.116}$$

(5) 第五, 由 Gibbs 自由能 G 与 Helmholtz 自由能 F 之间的关系式

$$G = F - \sum_k x_k Y_k \tag{2.117}$$

可得(以下推导略去求和符号 $\sum_k$, 重复角标按 Einstein 约定求和)

$$G = -\frac{1}{\beta}\left[\ln Z + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln x_k}\right)_\beta\right] \tag{2.118}$$

当广义坐标是体积 V 时, (2.118) 式就是

$$G = -k_B T\left[\ln Z - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T\right] \tag{2.119}$$

注意用 P 来代替广义力 Y_k 时, (2.118) 式等号右边第二项要变号(因为 $G = F + PV$).

(6) 第六, 由焓 H 与 Helmholtz 自由能 F 之间的关系式

$$H = E - \sum_k x_k Y_k \tag{2.120}$$

可得

$$H = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln x_k}\right)_\beta = -\frac{1}{\beta}\left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln \beta}\right)_x + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln x_k}\right)_\beta\right] \tag{2.121}$$

当广义坐标是体积 V 时, (2.121) 式就是

$$H = -k_B T\left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln \beta}\right)_V + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T\right] \tag{2.122}$$

(7) 第七，由等容热容量 C_V 的定义

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = -k_B\beta^2\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_V \tag{2.123}$$

以及内能的表达式，可得(注意 $\ln Z(\beta, x_k)$ 中的自变量，此处广义坐标 x_k 是体积 V)

$$C_V = k_B\beta^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}\right) = k_B T\left[T\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V + 2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V\right] \tag{2.124}$$

(8) 最后，还可以利用等压热容量 C_P 的定义

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -k_B\beta^2\left(\frac{\partial H}{\partial \beta}\right)_P \tag{2.125}$$

以及焓的表达式(注意用 P 来代替广义力 Y_k 时，(2.121)式等号右边第二项要变号，因为 $H = E + PV$)来计算用“粒子配分函数”表示的等“广义力”热容量. 计算结果是

$$\begin{aligned}
C_P &= -k_B\beta^2\left\{\frac{\partial}{\partial \beta}\left[-\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_x + \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln x_k}\right)_\beta\right]\right\}_P \\
&= k_B\left[\beta^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}\right) + \left(\frac{\partial}{\partial \ln x_k}\left(\ln Z - \beta\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_P\right)\right)_\beta\right] \\
&= k_B\beta^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial \ln x_k}\right)_\beta
\end{aligned} \tag{2.126}$$

当广义坐标是体积 V 时，(2.126)式就是

$$C_P = k_B T\left[T\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_P + 2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_P\right] + \left(\frac{\partial S}{\partial \ln V}\right)_T \tag{2.127}$$

2.3.2　巨正则系综配分函数 $\tilde{Z}$ 和热力学量的统计表达式之间的关系

1. 巨正则系综中的粒子数平均值 $\langle N_i\rangle$、内能 $E = \langle \varepsilon \rangle$ 和熵 S

巨正则系综配分函数 $\tilde{Z}$ 和热力学量的统计表达式，也可以仿照上述方法求得. 但这里换一种方法，现在从(2.18)式出发

$$\begin{aligned}
\tilde{Z} = \exp(\zeta) &= \sum_{N_i} \frac{\exp\left(\beta \sum_i \mu_i N_i\right)}{\prod_i N_i!}\int_\Omega \exp(-\beta\varepsilon)\,\mathrm{d}\Omega \\
&= \sum_{N_i} \frac{1}{\prod_i N_i!}\int_\Omega \exp\left[-\sum_i \alpha_i N_i - \beta\varepsilon\right]\mathrm{d}\Omega \\
&= \sum_{N_i} \prod_i \left(\frac{\mathrm{e}}{N_i}\right)^{N_i}\int_\Omega \exp\left[-\sum_i \alpha_i N_i - \beta\varepsilon\right]\mathrm{d}\Omega
\end{aligned} \tag{2.128}$$

式中

$$\alpha_i = -\beta\mu_i \tag{2.129}$$

而巨配分函数 $\widetilde{Z}$ 与组元 i 的正则配分函数 Z_i 之间的关系如下：

$$\widetilde{Z} = \exp\left[\sum_i (z_i Z_i)\right] \tag{2.130}$$

并且 $z_i = \exp(\beta\mu_i)$ 为组元 i 的易逸度或绝对活度.

对(2.128)式等号两边求全微分，有

$$\mathrm{d}\widetilde{Z} = \sum_{N_i}\prod_i\left(\frac{\mathrm{e}}{N_i}\right)^{N_i}\int_{\Omega}\left(-\sum_i N_i\mathrm{d}\alpha_i - \varepsilon\mathrm{d}\beta - \beta\mathrm{d}\varepsilon\right)\exp\left[-\sum_i\alpha_i N_i - \beta\varepsilon\right]\mathrm{d}\Omega \tag{2.131}$$

如果力场是保守的，则有(注意：$Y_k = -\dfrac{\partial\varepsilon}{\partial x_k}$)

$$\mathrm{d}\varepsilon = \sum_k\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_k}\mathrm{d}x_k = -\sum_k Y_k\mathrm{d}x_k \tag{2.132}$$

将(2.132)式代入(2.131)式，得到

$$\mathrm{d}\ln\widetilde{Z} = \frac{1}{\widetilde{Z}}\sum_{N_i}\prod_i\left(\frac{\mathrm{e}}{N_i}\right)^{N_i}\int_{\Omega}\left(-\sum_i N_i\mathrm{d}\alpha_i - \varepsilon\mathrm{d}\beta + \beta\sum_k Y_k\mathrm{d}x_k\right)\exp\left[-\sum_i\alpha_i N_i - \beta\varepsilon\right]\mathrm{d}\Omega \tag{2.133}$$

另一方面，由 $\ln\widetilde{Z}$ 的全微分，有

$$\mathrm{d}\ln\widetilde{Z} = \sum_i\frac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\alpha_i}\mathrm{d}\alpha_i + \frac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\beta}\mathrm{d}\beta + \sum_k\frac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial x_k}\mathrm{d}x_k \tag{2.134}$$

于是将(2.133)式与(2.134)式比较，得到(利用(2.129)式)

$$\begin{cases}\langle N_i\rangle = -\dfrac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\alpha_i} = \dfrac{1}{\mu_i}\dfrac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\beta} + \dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\mu_i}\\ E = \langle\varepsilon\rangle = -\dfrac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\beta}\\ \langle Y_k\rangle = \dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial x_k}\end{cases} \tag{2.135}$$

再利用 E,F,G,H 之间的“Legendre 变换”关系式

$$\begin{cases}E = F + TS = G + TS + \sum_k x_k Y_k = H + \sum_k x_k Y_k\\ F = G + \sum_k x_k Y_k = H - TS + \sum_k x_k Y_k = E - TS\\ G = H - TS = E - TS - \sum_k x_k Y_k = F - \sum_k x_k Y_k\\ H = E - \sum_k x_k Y_k = F + TS - \sum_k x_k Y_k = G + TS\end{cases} \tag{2.136}$$

就可以得到其他的热力学量的统计表达式.其中最重要的是粒子数平均值 $\langle N_i\rangle$、内

能 $E=\langle\varepsilon\rangle$和熵 S.即

$$\begin{cases}\langle N_i\rangle = -\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \alpha_i}\\ E = \langle\varepsilon\rangle = -\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta}\\ S = k_{\mathrm{B}}\left(\ln \widetilde{Z} - \beta \dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta} - \sum\limits_i \alpha_i \dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \alpha_i}\right)\end{cases}$$

或

$$\begin{cases}\langle N_i\rangle = \dfrac{1}{\mu_i}\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta} + \dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \mu_i}\\ E = \langle\varepsilon\rangle = -\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta}\\ S = k_{\mathrm{B}}\left(\ln \widetilde{Z} - 2\beta \dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta} - \sum\limits_i \mu_i \dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \mu_i}\right)\end{cases} \tag{2.137}$$

其中,熵 S 的表达式可以直接引用(1.10)式的第二式而从"系综理论"的统计力学得到.然后由此得到热力学第一定律.如果认为热力学第一定律是已知的,则熵和其余的热力学量都可以据此定律推导出来.

2. 巨正则系综中的热力学巨势 J

在巨正则系综中,还有一个较为特殊的热力学量:热力学巨势 J.

热力学巨势 J 由下式定义:

$$J = -PV = E - TS - \sum_i \mu_i N_i \tag{2.138}$$

根据(2.138)式和(2.137)式和 $k_{\mathrm{B}}T=\dfrac{1}{\beta}$以及$\beta\mu_i=-\alpha_i$,有

$$\begin{aligned}J &= -\frac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta} - \frac{1}{\beta}\left(\ln \widetilde{Z} - \beta\frac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta} - \sum_i \alpha_i \frac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \alpha_i}\right) + \sum_i \mu_i \frac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \alpha_i}\\ &= -\frac{\ln \widetilde{Z}}{\beta}\end{aligned} \tag{2.139}$$

换言之,巨正则系综中热力学巨势 J 的表达式有点类似于正则系综中 Helmholtz 自由能 F 的表达式.(2.139)式的形式也很特别,因为

$$\widetilde{Z} = \exp(-\beta J) = \exp(\beta PV) \tag{2.140}$$

由系综的 Helmholtz 自由能的统计表达式,可以得到

$$\begin{aligned}\widetilde{Z} &= \sum_{N_i} \frac{1}{\prod\limits_i N_i!}\int_{\Omega} \exp\left[-\beta\left(\varepsilon - \sum_i \mu_i N_i\right)\right]\mathrm{d}\Omega = \exp\left[\sum_i (z_i Z_i)\right]\\ &= \exp(-\beta J) = \exp(\beta PV)\end{aligned} \tag{2.141}$$

从而也有

$$\sum_i (z_i Z_i) = \beta PV = -\beta J \tag{2.142}$$

所有"配分函数"和"巨配分函数"与热力学量的统计表达式总结成表 2.6.

表 2.6 系综理论中"配分函数"和"巨配分函数"与热力学量的统计表达式

	系综"配分函数"Z 与热力学量	系综"巨配分函数"$\tilde{Z}$ 与热力学量
系综平均粒子数$\langle N_i \rangle$		$-\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \alpha_i}$
系综的内能 E	$-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$	$-\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta}$
系综的 Helmholtz 自由能 F	$-\frac{\ln Z}{\beta}$	$-\frac{\ln \tilde{Z}}{\beta} - \frac{1}{\beta}\sum_i \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \ln \alpha_i}$
系综的 Gibbs 自由能 G	$-\frac{1}{\beta}\left[\ln Z + \sum_k \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln x_k}\right)_\beta\right]$	$-\frac{1}{\beta}\left[\ln \tilde{Z} + \sum_k \left(\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \ln x_k}\right)_{\beta,\alpha_i} + \sum_i \left(\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \ln \alpha_i}\right)_{\beta,x_k}\right]$
系综的焓 H	$-\frac{1}{\beta}\left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln \beta}\right)_{x_k} + \sum_k \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln x_k}\right)_\beta\right]$	$-\frac{1}{\beta}\left[\left(\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \ln \beta}\right)_{x_k} + \sum_k \left(\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \ln x_k}\right)_\beta\right]$
系综的热力学势 J		$-\frac{\ln \tilde{Z}}{\beta}$
系综广义力$\langle Y_k \rangle$	$\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial x_k}$	$\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial x_k}$
系综熵 S	$k_B\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)$	$k_B\left(\ln \tilde{Z} - \beta\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta} - \sum_i \alpha_i \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \alpha_i}\right)$
系综的等容热容量 C_V	$k_B\beta^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}\right)$	$k_B\beta^2\left(\frac{\partial^2 \ln \tilde{Z}}{\partial \beta^2}\right)$
系综的等压热容量 C_P	$k_B\beta^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial \ln V}\right)_\beta$	$k_B\beta^2\left(\frac{\partial^2 \ln \tilde{Z}}{\partial \beta^2}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial \ln V}\right)_\beta$

2.3.3 关于系综配分函数 Z 及 $\tilde{Z}$ 和热力学量的统计表达式之间关系的讨论

(1) 在推导系综巨配分函数 $\tilde{Z}$ 和热力学量的统计表达式之间关系的时候,要用到热力学第一定律.李政道在《统计力学》一书中说:"对统计力学,本身完全可以自成体系的,我们引入热力学公式是说明可以从巨正则系综导出这些热力学公式来."但值得注意的是,在统计力学中所使用的热力学公式与通常的热力学公式之间是有微小差别的:在通常的热力学公式中,热力学第一定律是

$$\begin{cases} \mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \sum_k X_k \mathrm{d}x_k + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \sum_k X_k \mathrm{d}x_k + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T - \sum_k x_k \mathrm{d}X_k + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - \sum_k x_k \mathrm{d}X_k + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \end{cases} \tag{2.143}$$

而在统计力学中所使用的热力学第一定律是

$$\begin{cases} \mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - \sum_k Y_k \mathrm{d}x_k + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i \\ \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - \sum_k Y_k \mathrm{d}x_k + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i \\ \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + \sum_k x_k \mathrm{d}Y_k + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i \\ \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + \sum_k x_k \mathrm{d}Y_k + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i \end{cases} \tag{2.144}$$

二者之间的差别在于,通常的热力学中的"mol 数"n_i 在统计力学中被"粒子数"N_i 所取代,因而统计力学中的 μ_i 并非热力学中的"化学势".在统计力学中,"化学势"是 $N_A\mu_i$,其中 N_A 是 Avogadro 常数(L. R. A. C. Avogadro,1776～1856).统计力学中的 μ_i,实际上是单粒子(对系统理论而言)或一个系统(对系综理论而言)的化学势.

(2) 另外值得注意的是,在用"配分函数"Z 或"巨配分函数"$\tilde{Z}$ 表示的热力学量的统计表达式中,"内能"E 和"焓"H 的形式有点类似,因而"等容热容量"C_V 和"等压热容量"C_P 的形式也有点类似.但"Helmholtz 自由能"F 和"Gibbs 自由能"G 的形式则有一项之差,原因是"熵"S 的形式也有一项之差.

(3) 因为 $\alpha_i = -\beta\mu_i$,所以 $\frac{\partial}{\partial \alpha_i} = -\frac{1}{\mu_i}\frac{\partial}{\partial \beta} - \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu_i}$.于是热力学量的统计表达式中的对 α_i 的偏导数可以被换成对 β 的偏导数和对 μ_i 的偏导数来表示.由于在"开系"中的热力学第一定律中通常出现的是 μ_i,因而这种变换是必需的.

(4) "系统理论"中的配分函数和热力学量的统计表达式,与在"系综理论"中正则系综配分函数 Z 和热力学量的统计表达式是相同的,但是二者的物理意义完全不同."系综理论"中的统计对象是"系统",而"系统理论"中的统计对象是"粒子".由于"粒子"之间是没有(显关联)相互作用的,因而它实际上只能被用于"理想气体"的模型.例如,对 Boltzmann 分布

$$\mathrm{d}N = g\exp(-\eta-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega \tag{2.145}$$

(这实际上就是分立形式 $n_k = g_k\exp(-\eta-\beta\varepsilon_k)$ 的微分对应)而言,有

$$\begin{cases} N = \int \mathrm{d}N = \exp(-\eta)\int g\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega \\ E = \int \varepsilon \mathrm{d}N = \exp(-\eta)\int g\varepsilon\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega \\ \quad = \exp(-\eta)\left(-\dfrac{\partial}{\partial\beta}\right)\int g\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega \end{cases} \tag{2.146}$$

若定义每个"系统"的"配分函数"Z_1 为

$$Z_1 = \int g\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega \tag{2.147}$$

则(2.146)式成为

$$\begin{cases} N = Z_1\exp(-\eta) \\ E = \exp(-\eta)\left(-\dfrac{\partial Z_1}{\partial\beta}\right) = \dfrac{N}{Z_1}\left(-\dfrac{\partial Z_1}{\partial\beta}\right) = -N\dfrac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta} \end{cases} \tag{2.148}$$

综合每个"系统"的"配分函数"Z_1 和"系综"的"配分函数"Z 与各热力学量之间的关系式,可以整理成表 2.7:

表 2.7 Boltzmann 分布的配分函数和热力学量的统计表达式

	用每个系统的配分函数 Z_1 表示	用系综配分函数 $Z = Z_1^N$ 表示
总粒子数 N	$Z_1\exp(-\eta)$	
系统的内能 E	$-N\dfrac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}$	$-\dfrac{\partial\ln Z}{\partial\beta}$
系统的 Helmholtz 自由能 F	$-\dfrac{N}{\beta}\ln Z_1$	$-\dfrac{\ln Z}{\beta}$
系统的 Gibbs 自由能 G	$-\dfrac{N}{\beta}\left[\ln Z_1 + \sum_k\left(\dfrac{\partial\ln Z_1}{\partial\ln x_k}\right)_\beta\right]$	$-\dfrac{1}{\beta}\left[\ln Z + \sum_k\left(\dfrac{\partial\ln Z}{\partial\ln x_k}\right)_\beta\right]$
系统的焓 H	$-\dfrac{N}{\beta}\left[\left(\dfrac{\partial\ln Z_1}{\partial\ln\beta}\right)_{x_k} + \sum_k\left(\dfrac{\partial\ln Z_1}{\partial\ln x_k}\right)_\beta\right]$	$-\dfrac{1}{\beta}\left[\left(\dfrac{\partial\ln Z}{\partial\ln\beta}\right)_{x_k} + \sum_k\left(\dfrac{\partial\ln Z}{\partial\ln x_k}\right)_\beta\right]$
系统广义力 Y_k	$\dfrac{N}{\beta}\dfrac{\partial\ln Z_1}{\partial x_k}$	$\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial\ln Z}{\partial x_k}$

续表

	用每个系统的配分函数 Z_1 表示	用系综配分函数 $Z = Z_1^N$ 表示
系统熵 S	$Nk_B\left[\ln \mathcal{Z}_1 - \beta\dfrac{\partial \ln \mathcal{Z}_1}{\partial \beta}\right]$	$k_B\left(\ln Z - \beta\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)$
系统的等容热容量 C_V	$Nk_B\beta^2\left(\dfrac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial \beta^2}\right)$	$k_B\beta^2\left(\dfrac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}\right)$
系统的等压热容量 C_P	$Nk_B\beta^2\left(\dfrac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial \beta^2}\right) + N\left(\dfrac{\partial S}{\partial \ln V}\right)_\beta$	$k_B\beta^2\left(\dfrac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}\right) + \left(\dfrac{\partial S}{\partial \ln V}\right)_\beta$

这些公式也适用于满足经典极限条件的 Bose 分布和 Fermi 分布.

在以上这些由“配分函数”导出的热力学量的统计表达式中，只有粒子数 N、内能 E 和熵 S 的统计表达式是最基本的，其他的统计表达式都是衍生的. 只要得到了粒子数 N、内能 E 和熵 S，其他热力学量都可以被推导出来. 为此，有必要将这 3 个统计表达式重新写一遍：

$$\begin{cases} N = Z_1 \exp(-\eta) \\ E = -N\dfrac{\partial \ln \mathcal{Z}_1}{\partial \beta} \\ S = Nk_B\left(\ln \mathcal{Z}_1 - \beta\dfrac{\partial \ln \mathcal{Z}_1}{\partial \beta}\right) \end{cases} \tag{2.149}$$

(5) 为了能避免出现“Gibbs 佯谬”，熵 S 的计算公式应改为

$$\begin{aligned} S &= Nk_B\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) - k_B \ln N! \\ &= Nk_B\left(\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) - Nk_B(\ln N - 1) \\ &= Nk_B\left[\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} + \ln\left(\frac{e}{N}\right)\right] \\ &= Nk_B\left[\ln\left(\frac{e}{N}Z_1\right) - \beta\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{e}{N}Z_1\right)\right] \end{aligned} \tag{2.150}$$

即必须应用(2.111)式的定义. 在新的定义 $\mathcal{Z}_1 = \dfrac{e}{N}Z_1$ 下，熵 S 中不再出现“Gibbs 佯谬”因而它是“绝对熵”(即(2.149)式的第 3 式). 一般来说：

① 对“系统理论”来说，若粒子是“可分辨的”，则“粒子配分函数”是 Z_1，而“系统配分函数”是 $Z = (Z_1)^N$；若粒子是“不可分辨的”，则“粒子配分函数”是 $\mathcal{Z}_1$，“系统配分函数”是 $Z = (\mathcal{Z}_1)^N$.

② 对“系综理论”来说，其中的“系统”都是“不可分辨的”，因而配分函数都是 $Z = (\mathcal{Z}_1)^N$.

热力学量用“配分函数”是 Z_1 表示，还是用“配分函数”是 $\mathcal{Z}_1$ 表示，只对熵 S 和

Helmholtz 自由能 F 及 Gibbs 自由能 G 有影响;但是对其他热力学量是毫无影响的,因为$\left(\frac{e}{N}\right)$对(β, x_k)的导数等于零.

(6)"系统理论"或"系综理论"中的 Helmholtz 自由能 F 和"系综理论"中的热力学势 J 具有比较特殊、比较简单的形式.它们分别是

$$\begin{cases} F = -\dfrac{1}{\beta}\ln Z \\ J = -\dfrac{1}{\beta}\ln \widetilde{Z} \end{cases} \tag{2.151}$$

注意 Z 是"系统理论"中的"系统的配分函数"或"系综理论"中的"正则系综的配分函数",而 $\widetilde{Z}$ 仅仅是"系综理论"中的"巨正则系综的巨配分函数".实际上,所有其他的热力学量,都可以从(2.151)式和热力学第一定律(2.144)式中推导出來.反过来,由(2.151)式和热力学量"熵"S、"广义力"Y_k 和"粒子数"$\langle N_i \rangle$的表达式,也可以推导出热力学第一定律.

(7) 由此可见,在"系统理论"中只要知道了"粒子配分函数"Z_1 或"系统配分函数"Z,在"系综理论"中只要知道了"每个系统配分函数"Z_1 和系综的"配分函数"Z 或"巨配分函数"$\widetilde{Z}$(当然 Z 和 $\widetilde{Z}$ 之间有一定关系),其他任何热力学量都可被求出.所以,"配分函数"Z 和 $\widetilde{Z}$ 是统计力学中的关键.有了"配分函数"Z 和 $\widetilde{Z}$ 后,统计力学的计算完全进入程式化的阶段.从这一意义上来说,"配分函数"的对数在统计力学中的地位相当"波函数"在量子力学中的地位.

(8) 考虑到 $E = -\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$和$\langle N_i \rangle = -\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \alpha_i}$,或者,反过来考虑到 $\beta = \dfrac{1}{k_B}\left(\dfrac{\partial S}{\partial E}\right)$和 $\alpha_i = \dfrac{1}{k_B}\left(\dfrac{\partial S}{\partial \langle N_i \rangle}\right)$,可以看出(2.105)式和(2.137)式中熵 S 的计算公式,实际上就是 $\eta = \ln Z$ 或 $\zeta = \ln \widetilde{Z}$ 与熵 S 之间的 Legendre 变换.

【例 2.1】 已知:气体由两种理想气体混合而成.

求证:Dalton(J. Dalton,1766~1844)定律正确.

证:设混合气体由第一种气体的 N_1 个分子和第二种气体的 N_2 个分子组成.其配分函数为

$$Z = \frac{Z_1^{N_1}}{N_1!}\frac{Z_2^{N_2}}{N_2!} = \left[\frac{eV}{N_1}\left(\frac{m_1}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N_1} \cdot \left[\frac{eV}{N_2}\left(\frac{m_2}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N_2}$$

因此它的 Helmholtz 自由能为

$$F = -k_B T \ln Z = F_1 + F_2$$

从而混合气体的压强为

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial F_1}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial F_2}{\partial V}\right)_T = P_1 + P_2 = (N_1 + N_2)\frac{k_B T}{V}$$

此即 Dalton 定律.

【例 2.2】 已知:复合系统由 A 和 B 两个子系统组成,复合系统的能量等于两子系统的能量之和,即 $\varepsilon=\varepsilon^A+\varepsilon^B$.

求证:复合系统的配分函数和 Helmholtz 自由能分别满足

$$Z = Z^A \cdot Z^B$$

$$F = F^A + F^B$$

证:复合系统的配分函数为

$$Z = \sum_k \exp(-\beta\varepsilon_k) = \sum_{k,j}\exp[-\beta(\varepsilon_k^A+\varepsilon_j^B)]$$

$$= \left(\sum_k \exp(-\beta\varepsilon_k^A)\right)\cdot\left(\sum_j \exp(-\beta\varepsilon_j^B)\right) = Z^A \cdot Z^B$$

而复合系统的 Helmholtz 自由能为

$$F = -k_B T\ln Z = -k_B T(\ln Z^A + \ln Z^B) = F^A + F^B$$

2.4　一些常用的配分函数和巨配分函数

2.4.1　Boltzmann 统计中几个重要的配分函数

1. 非相对论气体

在非相对论气体中,单原子分子"系统"的态密度是

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}} \tag{2.152}$$

因此由 $Z=\frac{1}{N!}(Z_1)^N=\frac{1}{N!}\left[\int\exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right]^N$ 可得其配分函数为

$$\begin{aligned}Z &= \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int\varepsilon^{\frac{1}{2}}\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right]^N \\ &= \frac{V^N}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} = \left(\frac{\mathrm{e}V}{N}\right)^N\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \\ &= \left(\frac{\mathrm{e}V}{N\lambda^3}\right)^N\end{aligned} \tag{2.153}$$

其中

$$\lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.154}$$

被称为"热波长".

2. 相对论(光子)气体

在相对论(光子)气体中,"系统"的态密度是

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\varepsilon^2 \tag{2.155}$$

因此由 $Z=\frac{1}{N!}(Z_1)^N=\frac{1}{N!}\left[\int\exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right]^N$ 可得其配分函数为

$$Z=\frac{1}{N!}\left[\int\exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right]^N=\frac{1}{N!}\left[\frac{V}{2\pi^2(\beta\hbar c)^3}\Gamma(3)\right]^N$$
$$=\frac{1}{N!}\left[\frac{V}{\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\right]^N=\left[\frac{\mathrm{e}V}{\pi^2 N}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\right]^N=\left(\frac{\mathrm{e}V}{N\lambda^3}\right)^N \tag{2.156}$$

∓其中

$$\lambda=\pi^{\frac{2}{3}}(\beta\hbar c) \tag{2.157}$$

是“光子气体的热波长”.

3. 相对论气体

在相对论气体中,单原子分子“系统”的态密度是

$$D(\varepsilon)=\frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-(m_0c^2)^2} \tag{2.158}$$

因此由 $Z=\frac{1}{N!}(Z_1)^N=\frac{1}{N!}\left[\int\exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right]^N$ 可得其配分函数为

$$Z=\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N\left[\int\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\mathrm{d}p_3\right]^N$$
$$=\left(\frac{\mathrm{e}V}{2\pi^2 N\hbar^3}\right)^N\left[\int_0^\infty p^2\exp(-\beta c\sqrt{p^2+m_0^2c^2})\mathrm{d}p\right]^N$$
$$=\left(\frac{\mathrm{e}V}{2\pi^2 N\hbar^3}\right)^N\cdot\left[(m_0c)^3\int_0^\infty\sinh^2\xi\cosh\xi\exp(-\eta\cosh\xi)\mathrm{d}\xi\right]^N$$
$$=\left(\frac{\mathrm{e}V}{2\pi^2 N\hbar^3}\right)^N\cdot\left[\frac{(m_0c)^3}{2}\int_0^\infty\sinh(2\xi)\sinh\xi\exp(-\eta\cosh\xi)\mathrm{d}\xi\right]^N$$
$$=\left(\frac{\mathrm{e}V}{2\pi^2 N\hbar^3}\right)^N\cdot\left[\frac{(m_0c)^3}{2}\cdot\frac{2}{\eta}\int_0^\infty\cosh(2\xi)\exp(-\eta\cosh\xi)\mathrm{d}\xi\right]^N \tag{2.159}$$

式中

$$\begin{cases}p=m_0c\sinh\xi\\ \mathrm{d}p=m_0c\cosh\xi\mathrm{d}\xi\\ \sqrt{1+\left(\frac{p}{m_0c}\right)^2}=\cosh\xi\\ \eta=\beta m_0c^2\end{cases} \tag{2.160}$$

根据 L. Schläfli 于 1873 年得到的数学公式

$$\int_0^\infty\cosh(\nu\xi)\exp(-\eta\cosh\xi)\mathrm{d}\xi=\mathrm{K}_\nu(\eta) \tag{2.161}$$

式中 $\mathrm{K}_\nu(\eta)$ 是虚宗量的第二类 Bessel 函数(F. W. Bessel,1784~1846);于是得到

$$Z=\left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m_0^2c}{2\pi^2\beta\hbar^3}\right)\mathrm{K}_2(\beta m_0c^2)\right]^N \tag{2.162}$$

此结果是 F. Juttner 于 1911 年得到的. 然而必须提醒注意的是，这种“相对论”气体的配分函数，其“相对论性”只是形式上的，实质上并非“彻底”相对论的（被统计的每个“系统”的 Hamiltonian 可能是“相对论的”，但统计力学并非“相对论的”）. 因为“统计权重”并非“相对论的”，而导出此“统计权重”的 Liouville 方程也并非“相对论的”. 即使对于“相对论性”的 Liouville 方程，也还存在着“隐关联”的“非相对论性”的问题. 这里的问题，仿佛量子力学中的 Klein-Gordon 方程或 Dirac 方程中的问题：Klein-Gordon 方程或 Dirac 方程所表现出来的“相对论性”只是形式上的，实质上并非“彻底”相对论的，它们之中仍然存在“非相对论性”的“非局域”关联. 当然，话还得说回来：“相对论”气体的配分函数(2.162)式，总要比“非相对论”气体的配分函数(2.153)式前进了一大步.

设 $\mathrm{K}'_\nu(\eta)=\dfrac{\mathrm{dK}_\nu(\eta)}{\mathrm{d}\eta}$，有递推关系

$$\begin{cases}\mathrm{K}'_\nu(\eta)=-\mathrm{K}_{\nu-1}(\eta)-\dfrac{\nu}{\eta}\mathrm{K}_\nu(\eta)\\[2mm]\mathrm{K}'_\nu(\eta)=-\mathrm{K}_{\nu+1}(\eta)+\dfrac{\nu}{\eta}\mathrm{K}_\nu(\eta)\end{cases}\tag{2.163}$$

由此可以计算各种热力学量.

讨论：

(1) 特别地，当低温 $\beta mc^2\gg 1$ 时（今后略去 m_0 的下标 0），有

$$Z=\left(\frac{\mathrm{e}V}{N}\right)^N\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\exp(-N\beta mc^2)\tag{2.164}$$

而在高温 $\beta mc^2\ll 1$ 时，有

$$Z=\left(\frac{\mathrm{e}V}{\pi^2N}\right)^N\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^{3N}\tag{2.165}$$

(2) 关于此相对论气体配分函数的计算，还可以应用 Dirac 的 Hamiltonian 来进行：

$$\varepsilon=\mathrm{i}\gamma_\alpha p^\alpha+m_0c\quad(\alpha=1,2,3,4)$$

（式中 γ_α 为 Dirac 矩阵.）或者将 $\sqrt{\varepsilon^2-(m_0c^2)^2}$ 写成 $\sigma_2\varepsilon+\mathrm{i}\sigma_1(m_0c^2)$ 来进行（σ_1,σ_2 为 Pauli 矩阵）.

4. 一般条件下的气体

一般条件下的气体的能量与动量之间的关系是 l 次的，其相空间是 s 维的，

$$\varepsilon=ap^l=a[p_1^2+\cdots+p_s^2]^{\frac{l}{2}}\tag{2.166}$$

而“系统”的态密度为

$$D(\varepsilon)=\frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}l}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{1}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\varepsilon^{\frac{s}{l}-1}\tag{2.167}$$

计算系综的配分函数(分子数 N 在系综理论中就是"系统"数)最简单的方法是利用 $Z = \frac{1}{N!}(Z_1)^N = \frac{1}{N!}\left[\int \exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right]^N$ 和数学公式

$$\int_0^\infty x^{n-1}\exp(-x)\mathrm{d}x = (n-1)! \tag{2.168}$$

于是

$$Z = \frac{1}{N!}\left\{\left[\frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}l}\right]\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{1}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{s}{l}-1}\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right\}^N$$

$$= \left[\frac{2\mathrm{e}V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl}\cdot\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\cdot\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]^N \tag{2.169}$$

可见,非相对论气体的配分函数 $Z = \left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$ 和相对论(光子)气体的配分函数 $Z = \left[\frac{\mathrm{e}V}{\pi^2 N}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\right]^N$ 都包含在(2.169)式之中.对于前者,$l = 2, s = 3$, $a = \frac{1}{2m}$;对于后者,$l=1, s=3, a=c$.

特别地,一个很重要的情况是,若 l 未定而 $s=3$,此时系综的配分函数是

$$Z = \left[\frac{\mathrm{e}V}{2\pi^2\hbar^3 Nl}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{3}{l}}\left(\frac{3}{l}-1\right)!\right]^N \tag{2.170}$$

只有第三种情况的相对论气体的配分函数(2.162)式未包含在其中.这一配分函数比较特殊.

Boltzmann 统计中几个重要的配分函数可列于表 2.8 中.

表 2.8 Boltzmann 统计中几个重要的配分函数

p 与 ε 之间的关系	正则系综配分函数 Z
非相对论条件下 $\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2$	$\frac{V^N}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} = \left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$
相对论(光子)条件下 $\varepsilon = cp$	$\frac{1}{N!}\left[\frac{V}{\pi^2(\beta\hbar c)^3}\right]^N = \left[\frac{\mathrm{e}V}{\pi^2 N(\beta\hbar c)^3}\right]^N$
相对论条件下 $\varepsilon = c\sqrt{p^2+(mc)^2}$	$\left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m_0^2 c}{2\pi^2\beta\hbar^3}\right)\mathrm{K}_2(\beta m_0 c^2)\right]^N$
一般情况下 $\varepsilon = ap^l = a[p_1^2+\cdots+p_s^2]^{\frac{l}{2}}$	$\left[\frac{2\mathrm{e}V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]^N$

讨论:

(1) 与前面的讨论一样,在以上计算正则配分函数时,用到了关系式

$$Z = \frac{1}{N!}(Z_1)^N \tag{2.171}$$

当然也与前面的讨论一样,有时候也可以利用 Stirling 近似公式将$\frac{1}{N!}$写成

$$\frac{1}{N!} = \left(\frac{e}{N}\right)^N \tag{2.172}$$

从而可以得到经过改写的正则系综配分函数和相同的关系式

$$Z = \left(\frac{e}{N}Z_1\right)^N = \mathcal{Z}_1^N \tag{2.173}$$

式中 e = 2.71828…是自然对数的底,$\left(\frac{e}{N}Z_1\right) = \mathcal{Z}_1$.

(2) 对 mol 气体,所有公式中的 N 均换成 Avogadro 常数 N_A.

(3) 必须强调的是,由于动量—能量关系 $\varepsilon = \varepsilon(p)$一般都可以 Taylor 级数形式展开成动量 p 的幂级数,因而"一般气体"的动量—能量关系 $\varepsilon = ap^l$ 及其配分函数具有更为广泛的实用意义:它们实际上可被应用于几乎所有(有不同动量—能量关系)的物理对象.

2.4.2　Boltzmann 统计中的热力学量

对一般气体而言,$\varepsilon = ap^l = a\left[p_1^2 + \cdots + p_s^2\right]^{\frac{l}{2}}$($l$ 次 s 维),其正则系综的配分函数是(见表 2.8)

$$Z = \left[\frac{2eV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]^N \tag{2.174}$$

由表 2.7,可得此气体的内能 E,Helmholtz 自由能 F,熵 S,压强 $P_{(s)}$ 为

$$\begin{cases} E = -\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \dfrac{sN}{l\beta} \\ F = -\dfrac{\ln Z}{\beta} = -\dfrac{N}{\beta}\ln\left[\dfrac{2eV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl}\cdot\left(\dfrac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\cdot\dfrac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right] \\ S = k_B\left(\ln Z - \beta\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right) \\ \quad = Nk_B\left\{\dfrac{s}{l} + \ln\left[\dfrac{2eV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl}\cdot\left(\dfrac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\cdot\dfrac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]\right\} \\ P_{(s)} = \dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial \ln Z}{\partial V_{(s)}} = \dfrac{N}{\beta V_{(s)}} \end{cases} \tag{2.175}$$

由此可得该气体的状态方程为

$$P_{(s)}V_{(s)} = \frac{N}{\beta} = \frac{l}{s}E \tag{2.176}$$

此外，由表2.7，等容热容量 C_V 是

$$C_V = k_B\beta^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}\right)_V = \frac{s}{l}Nk_B \tag{2.177}$$

而 $C_P - C_V$ 是

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln V}\right)_T = V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\beta = Nk_B V_{(s)}\frac{\partial \ln V_{(s)}}{\partial V_{(s)}} = Nk_B \tag{2.178}$$

于是

$$C_P = Nk_B - \frac{s}{l}Nk_B = \left(1 + \frac{s}{l}\right)Nk_B \tag{2.179}$$

从而比热比 γ 是

$$\gamma = \frac{1 + \frac{s}{l}}{\frac{s}{l}} = \frac{l+s}{s} \tag{2.180}$$

讨论：

(1) (2.176)式和(2.180)式的结果与实验数据之间的对比，提供了“空间是3维的”和“非相对论气体 Hamiltonian 是动量的二次齐次式”的有力证据.

(2) 由(2.175)式的第一式，可以得到一般情况下的“能量均分定理”：处于温度为 T 的热平衡状态的每个“分子”，其每个自由度中的能量平均值是 $\frac{1}{l\beta} = \frac{1}{l}k_B T$（式中 l 是广义动量 p 的次数）.

(3) 对这种“一般气体”而言，其“等熵压缩系数”和“等熵弹性模量”分别是 $\kappa_S = \frac{1}{\gamma P}$ 和 $k_S = \gamma P$，式中 $\gamma = \frac{l+s}{s}$. 即 κ_S 和 k_S 与空间的“维数”和“气体分子是否相对论的”有关.

2.4.3 非相对论 Bose 气体和 Fermi 气体的巨配分函数

Bose 气体和 Fermi 气体的“统计权重”是

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} \dfrac{g}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]-1} & \text{(Bose 分布)} \\ \dfrac{g}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1} & \text{(Fermi 分布)} \end{cases} \tag{2.181}$$

或

$$f(\varepsilon) = \frac{g}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]\mp 1} \quad \text{(“$-$”号 Bose 分布，“$+$”号 Fermi 分布)} \tag{2.182}$$

其“巨配分函数的对数”的一般形式是

$$\zeta = \ln \widetilde{Z} = \begin{cases} -\int_{\Omega} g\ln\{1 - \exp[-\beta(\varepsilon - \mu)]\} \mathrm{d}\Omega & (\text{Bose 分布}) \\ \int_{\Omega} g\ln\{1 + \exp[-\beta(\varepsilon - \mu)]\} \mathrm{d}\Omega & (\text{Fermi 分布}) \end{cases} \tag{2.183}$$

或

$$\zeta = \ln \widetilde{Z} = \mp \int_{\Omega} g\ln\{1 \mp \exp[-\beta[\varepsilon - \mu]]\} \mathrm{d}\Omega$$

(“-”号 Bose 分布,“+”号 Fermi 分布)　　(2.184)

注意在使用“统计权重”(2.181)式做统计力学(此时可以利用“等比级数求和公式”)时,和在使用“巨配分函数的对数”(2.184)式做统计力学时不同.在使用“统计权重”(2.181)式做统计力学时(以便利用 Boltzmann 统计),“态密度”必须改为“统计密度”.

1. 非相对论 Bose 气体的配分函数

首先,由于 Bose 系统不受 Pauli 不相容原理的限制,当温度趋近于 0 K 时,所有气体分子将迅速聚集到“能量基态”,这一现象被称为“Bose-Einstein 凝聚”.为了考虑 Bose-Einstein 凝聚,必须在“系统”的巨配分函数的对数中分离出 $p=0$ 的一项,即有

$$\begin{aligned} \zeta = \ln \widetilde{Z}_1 &= -\frac{gV}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon}\ln\{1 - \exp[\beta(\mu - \varepsilon)]\}\mathrm{d}\varepsilon - g\ln[1 - \exp(\beta\mu)] \\ &= -\frac{gV}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^{\infty} p^2\ln\{1 - \exp[\beta(\mu - \varepsilon)]\}\mathrm{d}p - g\ln[1 - \exp(\beta\mu)] \\ &= -\frac{gV}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^{\infty} p^2\ln\left\{1 - \exp\left[\beta\left(\mu - \frac{p^2}{2m}\right)\right]\right\}\mathrm{d}p - g\ln[1 - \exp(\beta\mu)] \end{aligned} \tag{2.185}$$

其次,因为

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} p^2\ln\left\{1 - \exp\left[\beta\left(\mu - \frac{p^2}{2m}\right)\right]\right\}\mathrm{d}p &= \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^{\infty} x^2\ln[1 - \exp(\beta\mu - x^2)]\mathrm{d}x \\ &= -\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{\exp(j\beta\mu)}{j}\int_0^{\infty} x^2\exp(-jx^2)\mathrm{d}x \\ &= -\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{\exp(j\beta\mu)}{j^{\frac{5}{2}}}\int_0^{\infty} y^2\exp(-y^2)\mathrm{d}y = -\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) \end{aligned} \tag{2.186}$$

所以

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1$$

$$= gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) - g\ln[1-\exp(\beta\mu)] \tag{2.187}$$

式中，对 Bose 分布而言

$$J_\nu(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^\nu} \tag{2.188}$$

2. 非相对论 Fermi 气体的巨配分函数

首先，对 Fermi 气体而言，没有“零点能量”的问题，因而可以写出“系统”的巨配分函数的对数为

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = \frac{gV}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\ln\{1+\exp[\beta(\mu-\varepsilon)]\}\mathrm{d}\varepsilon$$

$$= \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty p^2\ln\left\{1+\exp\left[\beta\left(\mu-\frac{p^2}{2m}\right)\right]\right\}\mathrm{d}p \tag{2.189}$$

其次，注意到在 $p\to\infty$处，有

$$\ln\left\{1+\exp\left[\beta\left(\mu-\frac{p^2}{2m}\right)\right]\right\}\to \exp\left[\beta\left(\mu-\frac{p^2}{2m}\right)\right]\to 0 \tag{2.190}$$

因此

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = \frac{gV}{6\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\beta p^4}{m}\frac{\exp\left[\beta\left(\mu-\frac{p^2}{2m}\right)\right]}{1+\exp\left[\beta\left(\mu-\frac{p^2}{2m}\right)\right]}\mathrm{d}p$$

$$= \frac{gV}{6\pi^2\hbar^3}\beta(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1}$$

$$= gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) \tag{2.191}$$

式中

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}\exp(x)+1}\mathrm{d}x \tag{2.192}$$

而且当 $\mu<0$ 时，$f_\nu(z)$就是对 Fermi 分布而言的 $J_\nu(z)$：

$$f_\nu(z) = \sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}\frac{z^j}{j^\nu} = J_\nu(z) \tag{2.193}$$

而 $J_\nu(z)$可以从新定义为

$$J_\nu(z) = \sum_{j=1}^{\infty}(\pm 1)^{j+1}\frac{z^j}{j^\nu} \quad (+\text{号 Bose 分布}, -\text{号 Fermi 分布}) \tag{2.194}$$

结论：可以看出，非相对论 Fermi 气体的巨配分函数，就等于非相对论

Boltzmann 气体的正则配分函数 $V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ 乘以一个因子 $f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))$;而非相对论 Bose 气体的巨配分函数,则等于非相对论 Boltzmann 气体的正则配分函数 $V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ 乘以一个因子 $J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))$ 后再减去一项 $\ln[1-\exp(\beta\mu)]$.

2.4.4 相对论 Bose 气体(光子气体)的巨配分函数

相对论(光子)气体的自旋量子数为 1,$g=2$,服从 Bose 统计. 光子总数不定,而且其化学势 $\mu=0$. 相对论(光子)气体的能量与动量之间的关系是 $\varepsilon=cp$.

所以,相对论(光子)气体的巨配分函数的对数是

$$\begin{aligned}\ln\tilde{Z}_1 &= -\int_0^{\infty} g\ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega)]D(\omega)\mathrm{d}\omega \\ &= -\frac{gV}{\pi^2c^3}\int_0^{\infty}\omega^2\ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega)]\mathrm{d}\omega \\ &= \frac{\pi^2V}{45(\beta\hbar c)^3}\end{aligned} \tag{2.195}$$

Bose 统计和 Fermi 统计中几个重要的配分函数可以被综合在表 2.9 中(表 2.9 是表 2.8 的续表).

表 2.9　Bose 统计和 Fermi 统计中几个重要的配分函数

p 与 ε 之间关系	Bose 分布巨配分函数的对数 $\ln\tilde{Z}_1$	Fermi 分布巨配分函数对数 $\ln\tilde{Z}_1$
非相对论 $\varepsilon=\frac{p^2}{2m}$	$V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))$ $-\ln[1-\exp(\beta\mu)]$	$V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))$
光子 $\varepsilon=cp$	$\frac{\pi^2V}{45(\beta\hbar c)^3}$	无
相对论 $\varepsilon=c\sqrt{p^2+m^2c^2}$	(当 $\varepsilon>\mu$ 时,见例 2.3) $\beta mc^2\gg1$ 时: $V\left(\frac{m}{4\pi^2\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}J_{\frac{3}{2}}(\exp[\beta(\mu-mc^2)])$ $-\ln[1-\exp(\beta(\mu-mc^2))]$ $\beta mc^2\ll1$ 时: $\frac{V}{\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3J_3(\exp(\beta\mu))$ $-\ln[1-\exp(\beta\mu)]$ 若 $\mu>\varepsilon$,则在上式中作 $\beta\Rightarrow-\beta$ 的代换并在前面取负值即可	(当 $\varepsilon>\mu$ 时,见例 2.3) $\beta mc^2\gg1$ 时: $V\left(\frac{m}{4\pi^2\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}f_{\frac{3}{2}}(\exp[\beta(\mu-mc^2)])$ $\beta mc^2\ll1$ 时: $\frac{V}{\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3f_3(\exp(\beta\mu))$ 若 $\mu>\varepsilon$,则在上式中作 $\beta\Rightarrow-\beta$ 的代换即可

续表

p 与 ε 之间关系	Bose 分布巨配分函数的对数 $\ln\tilde{Z}_1$	Fermi 分布巨配分函数对数 $\ln\tilde{Z}_1$
一般情况 $\varepsilon=ap^l$ （l 次 s 维）	（当 $\varepsilon>\mu$ 时，见例 3.9） $\left[\frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}l}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]\cdot J_{\frac{s}{l}+1}[\exp(\beta\mu)]-\ln[1-\exp(\beta\mu)]$ 若 $\mu>\varepsilon$，则在上式中作 $\beta\Rightarrow-\beta$ 的代换并在前面取负值即可	（当 $\varepsilon>\mu$ 时，见例 3.9） $\left[\frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}l}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]\cdot f_{\frac{s}{l}+1}[\exp(\beta\mu)]$ 若 $\mu>\varepsilon$，则在上式中作 $\beta\Rightarrow-\beta$ 的代换即可

关于"一般气体"系综 Bose 分布和 Fermi 分布的配分函数及一些热力学量的计算可参阅例 3.9.

【例 2.3】 已知：当 $\varepsilon>\mu$ 时，Bose 分布和 Fermi 分布的"统计权重"可以被写成求和形式

$f(\varepsilon)=\sum_{j=0}^{\infty}(\pm 1)^j g\exp[-(j+1)\beta(\varepsilon-\mu)]$ （公式的上排为 Bose 分布，下排为 Fermi 分布）

相对论气体的 Hamiltonian 与动量之间的关系是 $\varepsilon=c\sqrt{p^2+m^2c^2}$.

求：此相对论 Bose 气体的配分函数和相对论 Fermi 气体的巨配分函数(设 $g=1$).

解：在此相对论气体中，"系统"的态密度是

$$D(\varepsilon)=\frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-(m_0c^2)^2}$$

由于 $\mu>\varepsilon$ 时 Bose 分布和 Fermi 分布的"统计权重"是

$$\begin{aligned}f(\varepsilon)&=\sum_{j=0}^{\infty}(\pm 1)^j g\exp[-(j+1)\beta(\varepsilon-\mu)]\\&=\sum_{j=0}^{\infty}(\pm 1)^j g\exp[-(j+1)\beta\varepsilon+(j+1)\beta\mu]\end{aligned}$$

而对"统计权重" $\exp[-(j+1)\beta\varepsilon]$ 来说，"系统"的配分函数是

$$\begin{aligned}Z_1&=\left(\frac{V}{2\pi^2\hbar^3}\right)\int_0^{\infty}p^2\exp[-(j+1)\beta c\sqrt{p^2+(mc)^2}]\mathrm{d}p-⟦\ln[1-\exp(-\beta mc^2)]⟧\\&=\left[\frac{Vm^2c}{2\pi^2(j+1)\beta\hbar^3}\right][\mathrm{K}_2((j+1)\beta mc^2)]-⟦\ln[1-\exp(-\beta mc^2)]⟧\end{aligned}$$

式中 K_2 是虚宗量的第二类 Bessel 函数. $⟦\ln[1-\exp(-\beta mc^2)]⟧$ 是考虑 Bose-Einstein 凝聚时在"系统"的巨配分函数的对数中分离出来 $p=0$ 的这一项(因为 $\varepsilon=c\sqrt{p^2+(mc)^2}$ 在 $p=0$ 时是 $\varepsilon=mc^2$).

另外，$\mu>\varepsilon$ 时此相对论 Bose 气体的配分函数是(第一行是低温 $\beta mc^2\gg 1$，第二行是高温 $\beta mc^2\ll 1$)

$$\zeta=\ln\tilde{Z}_1=\begin{cases}\displaystyle\sum_{j=0}^{\infty}\frac{[\exp(\beta\mu)\exp(-\beta mc^2)]^{j+1}}{(j+1)^{\frac{3}{2}}}V\left(\frac{m}{4\pi^2\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}-\ln[1-\exp(\beta(\mu-mc^2))]\\\displaystyle\sum_{j=0}^{\infty}\frac{[\exp(\beta\mu)]^{j+1}}{(j+1)^3}\left(\frac{V}{\pi^2}\right)\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3-\ln[1-\exp(\beta(\mu-mc^2))]\end{cases}$$

$$=\begin{cases} V\left(\dfrac{m}{4\pi^2\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{3}{2}}(\exp[\beta(\mu-mc^2)]) - \ln[1-\exp(\beta(\mu-mc^2))] \\ \dfrac{V}{\pi^2}\left(\dfrac{1}{\beta\hbar c}\right)^3 J_3(\exp(\beta\mu)) - \ln[1-\exp(\beta\mu)] \end{cases}$$

式中考虑 Bose-Einstein 凝聚时的那一项现在是〚$\ln[1-\exp(\beta(\mu-mc^2))]$〛,因为“巨正则系综”的“统计权重”现在是

$\exp[-\beta(\varepsilon-\mu)] = \exp[-\beta(c\sqrt{p^2+(mc)^2}-\mu)] \sim \exp[\beta(\mu-mc^2)]$($p\sim 0$ 时);

此外,当 $\beta mc^2 \ll 1$ 时,〚$\ln[1-\exp(\beta(\mu-mc^2))]$〛简化为〚$\ln[1-\exp(\beta\mu)]$〛.

而 $\mu > \varepsilon$ 时此相对论 Fermi 气体的巨配分函数是(第一行是低温 $\beta mc^2 \gg 1$,第二行是高温 $\beta mc^2 \ll 1$)

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = \begin{cases} \sum\limits_{j=0}^{\infty}(-1)^j \dfrac{[\exp(\beta\mu)\exp(-\beta mc^2)]^{j+1}}{(j+1)^{\frac{3}{2}}} V\left(\dfrac{m}{4\pi^2\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \\ \sum\limits_{j=0}^{\infty}(-1)^j \dfrac{[\exp(\beta\mu)]^{j+1}}{(j+1)^3}\left(\dfrac{V}{\pi^2}\right)\left(\dfrac{1}{\beta\hbar c}\right)^3 \end{cases}$$

$$=\begin{cases} V\left(\dfrac{m}{4\pi^2\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} f_{\frac{3}{2}}(\exp(\beta(\mu-mc^2))) \\ \dfrac{V}{\pi^2}\left(\dfrac{1}{\beta\hbar c}\right)^3 f_3(\exp(\beta\mu)) \end{cases}$$

讨论:若 $\mu > \varepsilon$,则在 $\mu > \varepsilon$ 时的相对论 Bose 气体的配分函数中作 $\beta \Rightarrow -\beta$ 的代换并在前面取负值即可,而在 $\mu > \varepsilon$ 时的相对论 Fermi 气体的巨配分函数中仅作 $\beta \Rightarrow -\beta$ 的代换即可.

【例 2.4】 已知:相对论气体分子的动能与动量的关系为 $\varepsilon = c\sqrt{p^2+m^2c^2}$.

求:相对论气体分子的热力学函数.

解:理想气体的系综配分函数为

$$Z = \left(\frac{eV}{h^3 N}\right)^N \left[\int \exp(-\beta\varepsilon)\,dp_1 dp_2 dp_3\right]^N$$

$$= \left(\frac{eV}{2\pi^2 N\hbar^3}\right)^N \left[\int_0^{\infty} p^2 \exp(-\beta c\sqrt{p^2+m^2c^2})\,dp\right]^N$$

$$= \left(\frac{eVm^2c}{2\pi^2 N\beta\hbar^3}\right)^N [K_2(\beta mc^2)]^N$$

式中 K_2 是虚宗量的第二类 Bessel 函数.

利用递推关系

$$\begin{cases} K'_\nu(\eta) = -K_{\nu-1}(\eta) - \dfrac{\nu}{\eta}K_\nu(\eta) \\ K'_\nu(\eta) = -K_{\nu+1}(\eta) + \dfrac{\nu}{\eta}K_\nu(\eta) \end{cases}$$

可算得

$$F = -\frac{\ln Z}{\beta} = -\frac{N}{\beta}\ln\left(\frac{eVm^2c}{2\pi^2 N\beta\hbar^3}\right) - \frac{N}{\beta}\ln K_2(\beta mc^2)$$

$$S = k_B\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}\right)$$

$$= Nk_B\left[\ln\left(\frac{V(\beta mc^2)^2}{2\pi^2 N(\beta\hbar c)^3}\right) + \ln K_2(\beta mc^2) + 4 + 3(\beta mc^2)\frac{K_1(\beta mc^2)}{K_2(\beta mc^2)}\right]$$

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N}{\beta}\frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{N}{\beta V}$$

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N\left[\frac{3}{\beta} + mc^2\frac{K_1(\beta mc^2)}{K_2(\beta mc^2)}\right]$$

$$= \frac{3N}{\beta} + \frac{N}{\beta}(\beta mc^2)\frac{K_1(\beta mc^2)}{K_2(\beta mc^2)}$$

$$C_V = Nk_B\left\{3 + (\beta mc^2)^2 - \beta mc^2\frac{K_1(\beta mc^2)}{K_2(\beta mc^2)}\left[3 + \beta mc^2\frac{K_1(\beta mc^2)}{K_2(\beta mc^2)}\right]\right\}$$

亦可分类考虑.根据第二类 Bessel 函数的取值(并忽略 Bose-Einstein 凝聚,且 $\mu = 0$),有

$$Z = \begin{cases} \left[\dfrac{eV}{N}\left(\dfrac{m}{4\pi^2\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \exp(-N\beta mc^2) & (\beta mc^2 \gg 1) \\ \left(\dfrac{eV}{\pi^2 N}\right)^N\left(\dfrac{1}{\beta\hbar c}\right)^{3N} & (\beta mc^2 \ll 1) \end{cases}$$

例如由第二行结果可得

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln Z = -\frac{N}{\beta}\ln\left(\frac{1}{\pi^2\hbar^3c^3}\right) - \frac{N}{\beta}\ln V + \frac{3N}{\beta}\ln(\beta)$$

$$E = F + \beta\frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{3N}{\beta}$$

讨论:(1) 对极端相对论气体有 $P = \frac{1}{3}\frac{E}{V}$;

(2) 而对非相对论气体有 $P = \frac{2}{3}\frac{E}{V}$.

以上结论亦可由(2.176)式得到.

【例 2.5】 已知:系统由 N 个无相互作用的分子组成,分子的动能与动量的关系为 $\epsilon = ap$(极端相对论情况).

求:此系综的热力学函数.

解:系综的配分函数和 Helmholtz 自由能分别为

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!}\int \exp(-\beta a p)\prod_k \mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k = \frac{V^N}{N!}\left[\frac{1}{2\pi^2\hbar^3}\int p^2\exp(-\beta a p)\mathrm{d}p\right]^N$$

$$= \left[\frac{eV}{\pi^2 N}\left(\frac{1}{\beta\hbar a}\right)^3\right]^N$$

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln Z = -\frac{N}{\beta}\ln\left[\frac{V}{\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar a}\right)^3\right] + \frac{1}{\beta}\ln N!$$

于是

$$E = F + \beta\left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F)\right]_{V,N} = 3N\frac{\partial \ln(\beta)}{\partial \beta} = 3Nk_BT$$

$$H = F + \beta\left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_V - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = 4Nk_BT$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N}{\beta}\frac{\mathrm{d}\ln V}{\mathrm{d}V} = \frac{Nk_BT}{V} \quad 或 \quad PV = Nk_BT = \frac{E}{3}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = 3Nk_B \quad 和 \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N} = 4Nk_B$$

【例 2.6】 已知:系统由 N 个无相互作用的分子组成,分子的动能与动量的关系为 $\varepsilon = ap^3$.

求:系统的压强、体积和能量之间的关系.

解:系综的配分函数为

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!}\int \exp(-\beta a p^3)\prod_k \mathrm{d}p_k \mathrm{d}q_k = \frac{V^N}{N!}\left[\frac{1}{2\pi\hbar^3}\int p^2 \exp(-\beta a p^3)\mathrm{d}p\right]^N$$
$$= \left(\frac{\mathrm{e}V}{6\pi^2 N\beta \hbar^3 a}\right)^N$$

于是,系统的内能是

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{N}{\beta} = Nk_B T$$

系统的 Helmholtz 自由能是

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln Z = -\frac{1}{\beta}\ln\left[\left(\frac{\mathrm{e}V}{6\pi^2 N\beta \hbar^3 a}\right)^N\right]$$

从而可得压强为

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{N}{\beta V} \quad 或 \quad PV = Nk_B T$$

即

$$PV = E$$

【例 2.7】 已知:(1)非相对论 Bose 气体的巨配分函数的对数为

$$\ln \tilde{Z}_1 = gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) - g\ln[1-\exp(\beta\mu)]$$

(2) 非相对论 Fermi 气体的巨配分函数的对数为

$$\ln \tilde{Z}_1 = gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))$$

求:这两种气体的平均粒子数$\langle N\rangle$、内能 E 和熵S.

解:(1) 对非相对论 Bose 气体(注意 $\alpha = -\beta\mu$)

$$\langle N\rangle = -\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \alpha} = gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{3}{2}}(\exp(\beta\mu)) + \frac{g\exp(\beta\mu)}{1-\exp(\beta\mu)}$$

$$E = -\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta} = \frac{3gV}{2\beta}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))$$

$$S = k_B\left(\ln\tilde{Z} - \beta\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta} - \alpha\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \alpha}\right)$$
$$= k_B\left\{gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\frac{5}{2}J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) - \beta\mu J_{\frac{3}{2}}(\exp(\beta\mu))\right]\right.$$
$$\left. - g\ln[1-\exp(\beta\mu)] - \frac{g\beta\mu\exp(\beta\mu)}{1-\exp(\beta\mu)}\right\}$$

(2) 对非相对论 Fermi 气体(注意 $\alpha = -\beta\mu$)

$$\langle N\rangle = -\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \alpha} = gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} f_{\frac{3}{2}}(\exp(\beta\mu))$$

$$E = -\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta} = \frac{3gV}{2\beta}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))$$

$$\begin{aligned} S &= k_B\left(\ln \tilde{Z} - \beta\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta} - \alpha\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \alpha}\right) \\ &= k_B gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\frac{5}{2} f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) - \beta\mu f_{\frac{3}{2}}(\exp(\beta\mu))\right] \end{aligned}$$

2.5 等温-等压系综和 $T-P$ 分布

2.5.1 等温-等压系综的配分函数

1. 等温-等压系综

大量与“热源”及“恒压强源”交换能量并达到平衡，性质、结构相同，彼此独立，各处于不同微观状态的系统的集合，被称为“等温-等压系综”，或 $T-P$ 系综(或 β-P 系综).

2. 等温-等压系综的配分函数

等温-等压系综的配分函数用 Z' 表示(有些统计力学教科书上用 Y 表示). Z' 的定义式是

$$Z'(\beta,P,N) = \int_0^\infty Z(\beta,V,N)\exp(-\beta PV)\,\mathrm{d}V \tag{2.196}$$

由于在系综理论中，每个“系统”的“Hamiltonian” ε 有时候也可以被写成 E(只要约定积分号下的热力学量是每个“系统”的即可)，因此(2.11)式可以被写成

$$Z = \int_\Omega \exp(-\beta E)\,\mathrm{d}\Omega \tag{2.197}$$

于是

$$\begin{aligned} Z'(\beta,P,N) &= \int_0^\infty\int_\Omega \exp(-\beta E)\cdot\exp(-\beta PV)\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}V \\ &= \int_0^\infty\int_\Omega \exp[-\beta(E+PV)]\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}V \\ &= \int_0^\infty\int_\Omega \exp(-\beta H)\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}V \end{aligned} \tag{2.198}$$

另外，由于(2.114)式，即

$$Z = \int_{\Omega} \exp(-\beta E)\mathrm{d}\Omega = \exp(-\beta\langle F\rangle) \tag{2.199}$$

因此等温-等压系综的配分函数用 Z' 又可被写成

$$\begin{aligned} Z'(\beta,P,N) &= \int_0^{\infty} \exp(-\beta\langle F\rangle)\cdot\exp(-\beta PV)\mathrm{d}V \\ &= \exp(-\beta\langle F\rangle)\cdot\int_0^{\infty}\exp(-\beta PV)\mathrm{d}V \\ &= C\exp(-\beta\langle F\rangle)\cdot\exp(-\beta P\langle V\rangle) = C\exp[-\beta(\langle F\rangle + P\langle V\rangle)] \\ &= C\exp(-\beta\langle G\rangle) \end{aligned}$$

注意:积分号下的热力学量是每个“系统”的,而积分出來的热力学量则是“系综”的,在这一约定下,平均值符号⟨⟩可以省略.因而上式也可以被直接写成

$$Z' = C\exp(-\beta G) \tag{2.200}$$

其中 C 为积分常数.

于是,等温-等压系综的配分函数 Z' 或可写成

$$Z'(\beta,P,N) = \exp(-\beta G) = \frac{1}{C}\int_0^{\infty}\int_{\Omega}\exp(-\beta H)\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}V \tag{2.201}$$

2.5.2　等温-等压系综中的热力学量

1. 等温-等压系综中的“系综数密度”

在有了“等温-等压系综”的概念后,原来的(2.14)式中的“系综数密度”ρ 严格说来应该是 ρ_P,即

$$\rho_P = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E) = \exp[\beta(F-E)] \tag{2.202}$$

于是,在等温-等压系综中的“系综数密度”就是 ρ_V,即

$$\rho_V = \frac{1}{Z'}\exp(-\beta H) = \exp[\beta(G-H)] \tag{2.203}$$

2. 等温-等压系综中的“热力学量”

由(2.200)式,可得

$$G = -\frac{\ln Z'}{\beta} \tag{2.204}$$

因此

$$\begin{cases} S = -\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_P = k_{\mathrm{B}}\left[\ln Z' - \beta\left(\dfrac{\partial \ln Z'}{\partial \beta}\right)_P\right] \\ \langle V\rangle = \left(\dfrac{\partial G}{\partial P}\right)_\beta = -\dfrac{1}{\beta}\left(\dfrac{\partial \ln Z'}{\partial P}\right)_\beta \\ \langle x_k\rangle = \left(\dfrac{\partial G}{\partial Y_k}\right) = -\dfrac{1}{\beta}\left(\dfrac{\partial \ln Z'}{\partial Y_k}\right) \end{cases} \tag{2.205}$$

其他热力学量也可相应地导出.

正则系综和 $T-P$ 系综中有关的配分函数和热力学量的对照见表 2.10.

表 2.10 正则系综和 $T-P$ 系综对照表

	正则系综	T-P 系综
系综数密度	$\rho_P=\frac{1}{Z}\exp(-\beta E)=\exp[\beta(F-E)]$	$\rho_V=\frac{1}{Z'}\exp(-\beta H)=\exp[\beta(G-H)]$
配分函数	$Z=\exp(-\beta F)$ $=\int\exp(-\beta E)\mathrm{d}\Omega$	$Z'=\exp(-\beta G)$ $=\frac{1}{C}\iint\exp(-\beta H)\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}V$
内能	$E=-\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right)_V$	$E=-\frac{1}{\beta}\left[\left(\frac{\partial\ln Z'}{\partial\ln\beta}\right)_P-\left(\frac{\partial\ln Z'}{\partial\ln P}\right)_\beta\right]$
Helmholtz 自由能	$F=-\frac{\ln Z}{\beta}$	$F=-\frac{1}{\beta}\left[\ln Z'-\left(\frac{\partial\ln Z'}{\partial\ln P}\right)_\beta\right]$
Gibbs 自由能	$G=-\frac{1}{\beta}\left[\ln Z-\sum_k\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial\ln x_k}\right)_\beta\right]$	$G=-\frac{\ln Z'}{\beta}$
焓	$H=-\frac{1}{\beta}\left[\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial\ln\beta}\right)_{x_k}-\sum_k\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial\ln x_k}\right)_\beta\right]$	$H=-\left(\frac{\partial\ln Z'}{\partial\beta}\right)_P$
熵	$S=k_B\left[\ln Z-\beta\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right)_V\right]$	$S=k_B\left[\ln Z'-\beta\left(\frac{\partial\ln Z'}{\partial\beta}\right)_P\right]$
广义力	$Y_k=\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial x_k}\right)_\beta$	Y_k
广义坐标	x_k	$x_k=-\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\ln Z'}{\partial Y_k}\right)_\beta$
压强	$P=\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial V}\right)_\beta$	P
容积	V	$V=-\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\ln Z'}{\partial P}\right)_\beta$

2.5.3　有关 $T-P$ 系综的讨论

(1) "$T-P$ 系综"与"正则系综"之间是完全对称的关系.从这两种系综的配分函数所导出的热力学量可以看出,这些热力学量的表达式是相互"共轭"的或"互补"的.这有点类似于量子力学中的"位形表象"与"动量表象"之间的关系.在正则系综中,可以称之为"统计力学的 V 表象";而在 $T-P$ 系综中,可以称之为"统计力学的 P 表象".

(2) $T-P$ 系综中的配分函数 Z' 与正则系综中的配分函数 Z 之间的关系满足(2.196)式:

$$Z'(\beta,P,N)=\int_0^\infty Z(\beta,V,N)\exp(-\beta PV)\mathrm{d}V$$

(3) 正则系综中的配分函数 Z 等于

$$Z=\exp(-\beta F)=\int\exp(-\beta E)\mathrm{d}\Omega$$

而 $T-P$ 系综中的配分函数 Z' 等于

$$Z'=\exp(-\beta G)=\frac{1}{C}\iint\exp(-\beta H)\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}V$$

值得注意的是,以上两式中的内能 E 和焓 H 是对系综中的"系统"而言的,而 Helmholtz 自由能 F 和 Gibbs 自由能 G 是对整个系综而言的.

(4) 正则系综中的"系综数密度"ρ_P 等于

$$\rho_P=\frac{1}{Z}\exp(-\beta E)=\exp[\beta(F-E)]$$

而 $T-P$ 系综的"系综数密度"ρ_V 等于

$$\rho_V=\frac{1}{Z'}\exp(-\beta H)=\exp[\beta(G-H)]$$

同样值得注意的是,以上两式中的内能 E 和焓 H 是对系综中的"系统"而言的,而 Helmholtz 自由能 F 和 Gibbs 自由能 G 是对整个系综而言的.

(5) 在正则系综中有一个"特殊的热力学量"的表达式是 Helmholtz 自由能 F:

$$F=-\frac{\ln Z}{\beta}$$

而在 $T-P$ 系综中有一个"特殊的热力学量"的表达式是 Gibbs 自由能 G:

$$G=-\frac{\ln Z'}{\beta}$$

这两个"特殊的热力学量"的表达式是导出其余热力学量的关键.

(6) 熵 S 在正则系综中和在 $T-P$ 系综中有大致相仿的形式,然而其细微之处是不同的.同时,可以得到(在同一个问题中)

$$\ln Z - \beta\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V = \ln Z' - \beta\left(\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta}\right)_P$$

【例 2.8】 已知:(1) 正则系综的配分函数为

$$Z = \exp(-\beta F) = \int \exp(-\beta E)\mathrm{d}\Omega$$

式中 F 为系统的 Helmholtz 自由能;

(2) $T-P$ 系综的配分函数为

$$Z'(\beta,P,N) = \exp(-\beta G) = \frac{1}{C}\int_0^\infty\int_\Omega \exp(-\beta H)\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}V$$

求证:(1) $\langle \Delta E \cdot \Delta P\rangle = \left(\frac{\partial\langle P\rangle}{\partial \beta}\right)_V$;

(2) $\langle \Delta H \cdot \Delta V\rangle = \left(\frac{\partial\langle V\rangle}{\partial \beta}\right)_P$.

证:(1) 因为

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\int E\exp(-\beta E)\mathrm{d}\Omega = -Z\langle E\rangle = -\langle E\rangle\exp(-\beta F)$$

计算中已代入了

$$E = \langle E\rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

由于

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial Z}{\partial \beta} &= \beta\langle E\rangle\exp(-\beta F)\frac{\partial F}{\partial V} - \exp(-\beta F)\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial V}\\
&= \beta\langle E\rangle Z\frac{\partial F}{\partial V} - Z\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial V} = \beta\int E\frac{\partial F}{\partial V}\exp(-\beta E)\mathrm{d}\Omega - \int\frac{\partial E}{\partial V}\exp(-\beta E)\mathrm{d}\Omega\\
&= Z\left(\beta\langle E\frac{\partial F}{\partial V}\rangle - \langle\frac{\partial E}{\partial V}\rangle\right)
\end{aligned}$$

即(由第二个等号和最后一个等号)

$$\langle E\frac{\partial F}{\partial V}\rangle - \frac{1}{\beta}\langle\frac{\partial E}{\partial V}\rangle = \langle E\rangle\langle\frac{\partial F}{\partial V}\rangle - \frac{1}{\beta}\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial V}$$

或

$$\langle E\frac{\partial F}{\partial V}\rangle - \langle E\rangle\langle\frac{\partial F}{\partial V}\rangle = \frac{1}{\beta}\langle\frac{\partial E}{\partial V}\rangle - \frac{1}{\beta}\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial V}$$

所以,由 $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V$ 和 $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$ 以及上式,可得

$$\begin{aligned}
\langle \Delta E\cdot\Delta P\rangle &= \langle(E-\langle E\rangle)(P-\langle P\rangle)\rangle = \langle EP\rangle - \langle E\rangle\langle P\rangle\\
&= -\langle E\frac{\partial F}{\partial V}\rangle + \langle E\rangle\langle\frac{\partial F}{\partial V}\rangle = \frac{1}{\beta}\langle P\rangle + \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial V}\right)_T\\
&= \left(\frac{\partial\langle P\rangle}{\partial\beta}\right)_V
\end{aligned}$$

最后一步用到了热力学公式

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

于是

$$\langle \Delta E \cdot \Delta P \rangle = \left(\frac{\partial \langle P \rangle}{\partial \beta} \right)_V$$

(2) 因为

$$\frac{\partial Z'}{\partial \beta} = -\frac{1}{C} \iint H \exp(-\beta H) \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}V = -Z' \langle H \rangle = -\langle H \rangle \exp(-\beta G)$$

计算中已代入了

$$H = \langle H \rangle = -\left(\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta} \right)_P$$

由于

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial Z'}{\partial \beta} &= \beta \langle H \rangle \exp(-\beta G) \frac{\partial G}{\partial P} - \exp(-\beta G) \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial P} \\ &= \beta \langle H \rangle Z' \frac{\partial G}{\partial P} - Z' \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial P} \\ &= \frac{\beta}{C} \iint H \frac{\partial G}{\partial P} \exp(-\beta H) \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}V - \frac{1}{C} \iint \frac{\partial H}{\partial P} \exp(-\beta H) \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}V \\ &= Z' \left(\beta \langle H \frac{\partial H}{\partial P} \rangle - \langle \frac{\partial H}{\partial P} \rangle \right) \end{aligned}$$

即(由第二个等号和最后一个等号)

$$\langle H \frac{\partial H}{\partial P} \rangle - \frac{1}{\beta} \langle \frac{\partial H}{\partial P} \rangle = \langle H \rangle \langle \frac{\partial G}{\partial P} \rangle - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial P}$$

或

$$\langle H \frac{\partial G}{\partial P} \rangle - \langle H \rangle \langle \frac{\partial G}{\partial P} \rangle = \frac{1}{\beta} \langle \frac{\partial H}{\partial P} \rangle - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial P}$$

所以，由 $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$ 和 $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$ 以及上式，可得

$$\begin{aligned} \langle \Delta H \cdot \Delta V \rangle &= \langle (H - \langle H \rangle)(V - \langle V \rangle) \rangle = \langle HV \rangle - \langle H \rangle \langle V \rangle \\ &= \langle H \frac{\partial G}{\partial P} \rangle - \langle H \rangle \langle \frac{\partial G}{\partial P} \rangle = \frac{1}{\beta} \langle V \rangle - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial P} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \beta} \right)_P \end{aligned}$$

最后一步用到了热力学公式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

于是

$$\langle \Delta H \cdot \Delta V \rangle = \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \beta} \right)_P$$

【例 2.9】 已知：定义 $Z'(N, \gamma, T) = \int_0^\infty Z(N, V, T) \exp(\gamma V) \mathrm{d}V$，式中 $Z(N, V, T)$ 为正则系综的配分函数. 因此 $Z'(N, \gamma, T)$ 是等温等压系综($T-P$ 系综)的配分函数，而

$$\gamma = -\beta P = -\frac{P}{k_B T}$$

与此配分函数对应的特性函数是 Gibbs 自由能 G(由 $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$)：

$$G(T, P, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z'(N, \gamma, T)$$

求：对相对论性单原子分子理想气体来说，当 $Z(N,V,T)=\left[\frac{eV}{\pi^2 N}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\right]^N$ 时，由 $Z'(N,\gamma,T)$ 确定容积 V，熵 S 和 Helmholtz 自由能 F.

解：因为对相对论性单原子分子理想气体来说，

$$Z'(N,\gamma,T)=\int_0^\infty Z(N,V,T)\exp(-\beta PV)\mathrm{d}V$$

$$=\left[\frac{e}{\pi^2 N}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\right]^N\int_0^\infty V^N\exp(-\beta PV)\mathrm{d}V$$

$$=\left[\frac{1}{\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\right]^N\left(\frac{1}{\beta P}\right)^{N+1}$$

而与此配分函数对应的特性函数是 Gibbs 自由能 G：

$$G(T,P,N)=-\frac{1}{\beta}\ln Z'(N,\gamma,T)$$

$$=-\frac{N}{\beta}\ln\left[\frac{1}{\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\right]-\frac{N+1}{\beta}\ln\left(\frac{1}{\beta P}\right)$$

系统的熵为

$$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}=k_B\beta^2\left(\frac{\partial G}{\partial\beta}\right)_{P,N}=Nk_B\ln\left[\frac{V}{\pi^2 N}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\right]+4Nk_B$$

系统的物态方程为

$$V=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N}=\frac{N}{\beta P}$$

即

$$PV=Nk_B T$$

系统的内能为

$$E=G-PV+TS=\frac{3N}{\beta}=3Nk_B T$$

系统的 Helmholtz 自由能则为

$$F=E-TS=-\frac{N}{\beta}\ln\left[\frac{V}{\pi^2 N}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\right]-\frac{N}{\beta}$$

讨论：如果 $Z(N,V,T)$ 是非相对论性单原子分子理想气体的正则配分函数时，

$$Z(N,V,T)=\frac{1}{N!}\left[V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N=\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

亦可求得相应的容积 V，熵 S，Helmholtz 自由能 F 以及内能 E.

2.6 能量均分定理

通常的“能量均分定理”说的是：当系统处于热平衡态时，微观能量（即微观

Hamiltonian）ε 中每一个平方项的平均值等于$\frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T$（或$\frac{1}{2\beta}$）. 这个"能量均分定理"最初是由气体分子运动论引出的. 这一"通常的"能量均分定理的表述并非完全严格. 严格的说法应当是：当系统处于热平衡态时，微观"Hamiltonian"ε 中"动能"的每一个平方项的平均值等于$\frac{1}{l\beta}$，式中 l 为微观动量 p 的"次"数. 而微观"Hamiltonian"ε 中"势能"的每一个平方项的平均值等于$\frac{1}{l'\beta}$，式中 l' 为微观坐标 q 的"次"数. 由此可见，"能量均分定理"中"动能"的每一自由度所具有的平均能量与此气体是否是"相对论的"有关. 通常"能量均分定理"中$\frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T$ 的系数"$\frac{1}{2}$"，已经向世人暗示了他们所生活的时空是"非相对论"的.

最初的"能量均分定理"是由 J. J. Watersen 于 1845 年提出的. 他在向英国皇家学会提交的一篇论文中证明了分子速度的方均值与分子的质量成反比. 但两个审稿人之一认为 Watersen 的论文是胡说八道，"即使只是在学会中宣读都不值得"，因而拒绝刊登. 直到 40 余年后的 1892 年，才由于 Rayleigh 勋爵的赏识刊登在学会的会刊上. Rayleigh 勋爵在序文中说，当时未刊登此文"是一件十分不幸的事，使对该问题的研究延误了 40 余年". 1928 年，J. S. Haldane（1860～1936）在《Watersen 论文集》的序文中说："在皇家学会悠长的历史中，错误的后果影响科学的发展和英国科学的声誉，其严重程度莫过于此."

现在可以用正则系综理论来证明它.

2.6.1　广义能量均分定理的证明

广义能量均分定理系指，若在微观坐标 q_k 和微观动量 p_k 变化区域的边界上每个系统的"Hamiltonian"ε 变为无穷大，则（1）$\langle q_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k}\rangle = k_{\mathrm{B}}T$，（2）$\langle p_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k}\rangle = k_{\mathrm{B}}T$.

（1）利用正则分布可写出

$$\begin{aligned}\langle q_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k}\rangle &= C\int q_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k}\exp(-\beta\varepsilon)\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k \\ &= -\frac{C}{\beta}\int q_k \frac{\partial}{\partial q_k}[\exp(-\beta\varepsilon)]\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k \end{aligned} \tag{2.206}$$

对 $\mathrm{d}q_k$ 进行分部积分，因为根据已知条件有

$$[q_k\exp(-\beta\varepsilon)]_{-\infty}^{+\infty} = 0 \tag{2.207}$$

故

$$\langle q_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k}\rangle = \frac{C}{\beta}\int\exp(-\beta\varepsilon)\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k \tag{2.208}$$

因为

$$\frac{1}{C} = \int \exp(-\beta\varepsilon) \prod_{k=1}^{3N} \mathrm{d}p_k \mathrm{d}q_k \tag{2.209}$$

所以

$$\langle q_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k} \rangle = \frac{1}{\beta} = k_B T \tag{2.210}$$

(2) 同样,可以写出

$$\langle p_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k} \rangle = \frac{\int p_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k} \exp(-\beta\varepsilon) \prod \mathrm{d}p\mathrm{d}q}{\int \exp(-\beta\varepsilon) \prod \mathrm{d}p\mathrm{d}q} \tag{2.211}$$

由于

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k} \exp(-\beta\varepsilon) = -\frac{1}{\beta}\left[\frac{\partial}{\partial p_k} \exp(-\beta\varepsilon)\right] \tag{2.212}$$

所以上面分式的分子是

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} p_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k} \exp(-\beta\varepsilon) \mathrm{d}p_k &= -\frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} p_k \left[\frac{\partial}{\partial p_k} \exp(-\beta\varepsilon)\right] \mathrm{d}p_k \\ &= -\frac{1}{\beta} p_k \exp(-\beta\varepsilon) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta\varepsilon) \mathrm{d}p_k \\ &= \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta\varepsilon) \mathrm{d}p_k \end{aligned} \tag{2.213}$$

于是,最后得

$$\langle p_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k} \rangle = \frac{1}{\beta} = k_B T \tag{2.214}$$

讨论:

(1) 若 $\varepsilon(p,q) = A\xi^l + \varepsilon'(p,q)$,式中 ξ 是 p_k 或 q_k 中的任何一个,而 $\varepsilon'(p,q)$中不再含有ξ,则根据 Euler 定理有

$$\xi \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} = l(A\xi^l) \tag{2.215}$$

应用广义能量均分定理,得

$$\langle \xi \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \rangle = l\langle A\xi^l \rangle = \frac{1}{\beta} = k_B T \tag{2.216}$$

最后有结论

$$\langle A\xi^l \rangle = \frac{1}{l\beta} = \frac{1}{l} k_B T \tag{2.217}$$

(2) 根据上述推理过程可知,若每个系统有 $3N$ 个自由度;广义坐标为 x_k,相应

的广义力为 $Y_k(k=1,\cdots,3N)$;每个系统的 Hamiltonian 为 ε,则$\langle x_k Y_k\rangle = -\frac{3N}{\beta} = -3Nk_B T$.

证明是简单的.由(2.210)式可得

$$\langle q_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k}\rangle = k_B T \quad (k = 1,\cdots,3N;\text{不对 } k \text{ 求和}) \tag{2.218}$$

所以

$$\langle x_k Y_k\rangle = \langle x_k\left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k}\right)\rangle = -3Nk_B T \quad (k = 1,\cdots,N;\text{对 } k \text{ 求和}) \tag{2.219}$$

此即"位力(virial)定理".

(3) 若广义力来自器壁的反作用力 F_k 和分子间的相互作用势能 U:

$$Y_k = F_k - \frac{\partial U}{\partial x_k} \tag{2.220}$$

则由于 $\langle x_k F_k\rangle = \oiint x_k(-P)\mathrm{d}A_k = -P\iiint \frac{\partial x_k}{\partial x_k}\mathrm{d}V = -3PV$, 可得

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{3}\langle x_k \frac{\partial U}{\partial x_k}\rangle \tag{2.221}$$

由此可以看出,理想气体的状态方程 $PV = Nk_B T$ 的前提条件就相当于分子间的相互作用势能 $U=0$.

2.6.2 几种气体的能量均分定理

1. 非相对论气体的能量均分定理

此处的讨论是"能量均分定理"的最原始的证明.

设每个非相对论气体系统的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \sum_{k=1}^{3}[a_k p_k^2 + b_k q_k^2] + \tilde{\varepsilon} \tag{2.222}$$

式中 $\tilde{\varepsilon}$ 为非平方项的势能部分,系数(a_k,b_k)均大于零.

因为,对系综而言,

$$\begin{aligned}\langle a_k p_k^2\rangle &= \int a_k p_k^2 \exp(-\eta - \beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega \\ &= \int \exp[-\eta - \beta(\varepsilon - a_k p_k^2)]\frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}p_k}\int_{-\infty}^{+\infty} a_k p_k^2 \exp[-\beta a_k p_k^2]\mathrm{d}p_k\end{aligned} \tag{2.223}$$

式中 $\eta = \ln Z$.

由于(2.222)式,因而(2.223)式的等号最右边的第一个积分与 p_k 无关,而第二个积分就可直接利用分部积分法算出,即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} a_k p_k^2 \exp[-\beta a_k p_k^2] \mathrm{d}p_k = -\frac{1}{2\beta}\int_{-\infty}^{+\infty} p_k \mathrm{d}\{\exp[-\beta a_k p_k^2]\}$$

$$= -\frac{1}{2\beta}\{p_k \exp[-\beta a_k p_k^2]\}\Big|_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2\beta}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta a_k p_k^2]\mathrm{d}p_k$$

$$= \frac{1}{2\beta}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta a_k p_k^2]\mathrm{d}p_k \tag{2.224}$$

上述积分过程与变量 q_k 无关,故 a_k 可以是变量 q_k 的函数.将(2.224)式代入(2.223)式,于是得到

$$\langle a_k p_k^2 \rangle = \frac{1}{2\beta}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\eta - \beta\varepsilon)\mathrm{d}\Omega = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T \tag{2.225}$$

关于动能的"能量均分定理"是 Boltzmann 于 1871 年提出来的.

用相同方法也可以证明

$$\langle b_k q_k^2 \rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T \tag{2.226}$$

在推导过程中看出,b_k 和 $\tilde{\varepsilon}$ 可以是变量 q_k 的函数.在这一证明中未涉及 $\tilde{\varepsilon}$ 的"能量均分定理".

2. 相对论气体的能量均分定理

若相对论气体的"Hamiltonian"ε 与微观动量 p_k 之间的关系为

$$\left(\frac{\varepsilon}{c}\right)^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + m^2c^2 \tag{2.227}$$

则有

$$\langle \frac{c^2p_1^2}{\varepsilon} \rangle = \langle \frac{c^2p_2^2}{\varepsilon} \rangle = \langle \frac{c^2p_3^2}{\varepsilon} \rangle = \frac{1}{\beta} = k_{\mathrm{B}}T$$

证明同样是简单的.将能量与动量之间的关系(2.227)式等号两边对 p_k 求偏导数,得

$$2\varepsilon\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\right) = 2c^2p_k \tag{2.228}$$

于是

$$p_k\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k}\right) = \frac{c^2p_k^2}{\varepsilon} \quad (\text{不对 } k \text{ 求和}) \tag{2.229}$$

应用广义能量均分定理(2.219)式,得

$$\langle \frac{c^2p_k^2}{\varepsilon} \rangle = \langle p_k \frac{\partial\varepsilon}{\partial p_k} \rangle = \frac{1}{\beta} = k_{\mathrm{B}}T \quad (\text{不对 } k \text{ 求和}) \tag{2.230}$$

注意到,在相对论气体中,"能量均分定理"不是$\frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T$ 而是$k_{\mathrm{B}}T$.

3. “一般气体”的能量均分定理

对一般气体而言（参阅表 2.8 或(2.174)式），$\varepsilon = ap^l = a[p_1^2 + \cdots + p_s^2]^{\frac{l}{2}}$（$l$ 次 s 维），其正则系综的配分函数是

$$Z = \left[\frac{2\mathrm{e}V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]^N$$

可算得（见(2.175)式第一式）其每一分子每一个自由度上的能量均分定理是

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{l\beta} = \frac{1}{l}k_B T \tag{2.231}$$

这一结论与(2.225)式和(2.230)式还有(2.217)式是一致的.

2.6.3　关于势能项的配分函数及其能量均分定理

在(2.215)式和(2.226)式中提到了势能项的能量均分定理.势能项用 ε_p 标记.在(2.215)式和(2.226)式中的势能项可以写成

$$\varepsilon_p = bq^{l'} = b[q_1^2 + \cdots + q_s^2]^{\frac{l'}{2}} \quad (l' \text{ 次 } s \text{ 维}) \tag{2.232}$$

其正则系综的配分函数（仿照(2.174)式的推导）是

$$Z^{\varepsilon_p} \sim \left[\frac{2\mathrm{e}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl'}\left(\frac{1}{\beta b}\right)^{\frac{s}{l'}}\frac{\left(\frac{s}{l'}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]^N \tag{2.233}$$

而它的内能（类似于(2.175)式第一式）是

$$E_p = -\frac{\partial \ln Z^{\varepsilon_p}}{\partial\beta} = \frac{sN}{l'\beta} \tag{2.234}$$

于是，其每一分子每一个自由度上的能量均分定理是

$$\langle\varepsilon_p\rangle = \frac{1}{l'\beta} = \frac{1}{l'}k_B T \tag{2.235}$$

这一结论与由(2.215)式和(2.226)式得到的结果是相同的（在“非相对论”的“谐振子”情况下 $l'=2$；在“非相对论”的“重力势能”情况下 $l'=1$）.

【例 2.10】 已知：理想气体是由动能 ε 与动量 p 之间的关系为 $\varepsilon = ap^l$ 的 N 个分子构成的系统（其中 a, l 为常数），气体压强 P 是由分子碰撞器壁产生的，V 为体积.

求：联系气体压强 P 与单位体积内分子能量 E 的一般表达式.

求证：计算公式可写成

$$P = \frac{N}{3V}\int p\dot{q}\,\mathrm{d}N(p)$$

设其动量在 $p \to p + \mathrm{d}p$ 区间的统计分布为

$$\mathrm{d}N(p) = 4\pi V[f(p)]p^2\mathrm{d}p$$

式中 $f(p)$ 为任意函数.

解:系统的配分函数为

$$Z_1 = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3}\int p^2 \exp[-\beta a p^l]\mathrm{d}p = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 l}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{3}{l}}\int x^{\frac{3}{l}-1}\exp(-x)\mathrm{d}x$$

$$= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 l}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{3}{l}}\left(\frac{3}{l}-1\right)!$$

式中 $p^l = \frac{x}{\beta a}$. 于是,系综的配分函数(分子数 N 在系综理论中就是"系统"数)是

$$Z = \left[\frac{\mathrm{e}V}{2\pi^2 \hbar^3 N l}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{3}{l}}\left(\frac{3}{l}-1\right)!\right]^N$$

本题只关心配分函数中有用的参量,而略去无用的参量;因此

$$\ln Z = N\left(\ln V - \frac{3}{l}\ln\beta\right)$$

从而

$$\begin{cases} E = -\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \dfrac{3N}{\beta l} \\ F = -\dfrac{\ln Z}{\beta} = -\dfrac{N}{\beta}\ln V + \dfrac{3N}{\beta l}\ln\beta \\ P = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_\beta = \dfrac{N}{\beta}\dfrac{1}{V} \end{cases}$$

从上述第一个公式解出 $\frac{N}{\beta} = \frac{lE}{3}$,并代入第三个公式,得到

$$P = \frac{lE}{3V}$$

证:理想气体的平均能量是

$$E = N\langle\varepsilon\rangle = 4\pi N V\int_0^\infty \varepsilon[f(p)]p^2\mathrm{d}p$$

因而用已知的计算公式计算可将气体压强可表示为

$$P = \frac{N}{3V}\int p\dot{q}\mathrm{d}N(p) = \frac{N}{3V}(4\pi V)\int_0^\infty p\dot{q}[f(p)]p^2\mathrm{d}p$$

$$= \frac{N}{3V}(4\pi V)\int_0^\infty p\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}[f(p)]p^2\mathrm{d}p$$

$$= \frac{lN}{3V}(4\pi V)\int_0^\infty \varepsilon[f(p)]p^2\mathrm{d}p = \frac{lE}{3V}$$

在计算中用到了正则方程 $\dot{q} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial p}$ 和 Euler 定理 $p\frac{\partial\varepsilon}{\partial p} = p\frac{\partial(ap^l)}{\partial p} = l\varepsilon$. 其中

$$4\pi V\int_0^\infty p\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}[f(p)]p^2\mathrm{d}p = \left\langle p\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}\right\rangle = \langle p\dot{q}\rangle$$

可以看出,用已知的计算公式计算,与一般地用配分函数计算,其结果是相同的. 从而,证明了

用已知的计算公式计算是完全正确的.

2.7　统计力学中各种统计方法之间的逻辑关系

2.7.1　系统理论作为系综理论的特殊情况

1. 由 Gibbs 正则分布导出 Maxwell 速度分布律

在 Gibbs 正则系综的分布中,一个系统的总能量 ε,其中除指定的某一个分子的动能外,还包括其他分子的动能、分子在外场中的势能以及分子间相互作用势能,即

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}[p_1^2 + p_2^2 + p_3^2] + \varepsilon' \tag{2.236}$$

式中 ε'为除分子动能外的所有其他能量.

在 Gibbs 正则分布中,相体积元为

$$\mathrm{d}\Gamma = \prod_{k=1}^{3N} \mathrm{d}p_k \mathrm{d}q_k = \left[\prod_{k=1}^{3N} \mathrm{d}p_k\right]\mathrm{d}\Gamma'(\varepsilon') \tag{2.237}$$

因而系综的配分函数为

$$Z = \left(\frac{\mathrm{e}}{h^3 N}\right)^N \int \exp(-\beta\varepsilon)\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k \tag{2.238}$$

于是,某一个分子的分动量处在 $p_k \to p_k + \mathrm{d}p_k (k=1,2,3)$区间,而其坐标及其余分子的动量可以为任意值的统计分布是

$$\begin{aligned}\mathrm{d}N(p_k) &= \frac{1}{Z}\left(\frac{\mathrm{e}}{h^3 N}\right)^N \exp\left[-\frac{\beta}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)\right]\int\exp(-\beta\varepsilon')\mathrm{d}\Gamma'(\varepsilon') \\ &= \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left[-\frac{\beta m}{2}(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)\right]\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\mathrm{d}v_3\end{aligned} \tag{2.239}$$

由于在推导过程中未对分子间相互作用势能的函数形式作任何规定,所以 Maxwell 速度分布律对任何经典系统均适用.这就说明,Maxwell 速度分布律不仅仅是“系统理论”的结果,而且也是更一般的“系综理论”的结果,因而它是普遍成立的.

2. 由系综理论的熵公式导出系统理论的熵

系综理论中正则系综的配分函数是

$$Z = \left(\frac{\mathrm{e}V}{N\lambda^3}\right)^N = \left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \tag{2.240}$$

而熵与配分函数之间的关系是

$$S = k_{\mathrm{B}}\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}\right) \tag{2.241}$$

由(2.240)式和(2.241)式,主要是(2.240)式,可以十分自然、十分简洁地得到

系统理论中的熵表达式,并由此可以得到其他热力学量的表达式,从而将过时的"系统理论"完全纳入"系综理论"的特殊应用之中.

【例 2.11】 已知:系统中分子数为 N,理想气体自由膨胀前后的容积分别为 V_1 和 V_2.

求:理想气体自由膨胀前后的熵变(参阅例 A.1).

解:用系综理论解此题.因为系综的配分函数是

$$Z = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

而熵与配分函数之间的关系是

$$S = k_B\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)$$

所以,由

$$\ln Z = N\left[1 + \ln V - \ln N + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) - \frac{3}{2}\ln\beta\right]$$

可得

$$S_2 - S_1 = Nk_B\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

两种方法所得结果是一样的,而且由系综理论得到这一结果的过程更为简洁.

【例 2.12】 已知:系统由 N 个独立的粒子组成,每个粒子只有 $\pm\varepsilon_0$ 两个能级;系统的总能量 $\varepsilon = M\varepsilon_0$,$(M = -N,\cdots,N)$.

求:系统的熵和温度(参阅例 A.2).

解:用系综理论解此题.同样,因为系综的配分函数是

$$Z = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

而熵与配分函数之间的关系是

$$S = k_B\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)$$

所以,由

$$\begin{cases} Z(N,\beta) = Z(N_+,\beta)\cdot Z(N_-,\beta) \\ Z(N_+,\beta) = \left[\dfrac{eV}{N_+}\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N_+} \\ Z(N_-,\beta) = \left[\dfrac{eV}{N_-}\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N_-} \end{cases}$$

可得

$$\begin{aligned} S &= -k_B(N_+\ln N_+ + N_-\ln N_-) + \frac{5}{2}Nk_B + Nk_B\ln V + \frac{3}{2}Nk_B\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) \\ &= -k_B\left[\frac{N-M}{2}\ln\left(\frac{N-M}{2}\right) + \frac{N+M}{2}\ln\left(\frac{N+M}{2}\right)\right] + \frac{5}{2}Nk_B \\ &\quad + Nk_B\ln V + \frac{3}{2}Nk_B\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}=\frac{1}{\varepsilon_0}\frac{\partial S}{\partial M}=\frac{k_B}{2\varepsilon_0}\ln\left(\frac{N-M}{N+M}\right)$$

两种方法所得结果是一样的,而且由系综理论得到这一结果的过程更为简洁.

【例 2.13】 已知:自旋为$\frac{1}{2}\hbar$ 的粒子处于外磁场 B 中时,粒子只有与 B 平行或反平行两个非简并的自旋态,相应的能量为 $\varepsilon_\uparrow=-\mu_B B,\varepsilon_\downarrow=+\mu_B B$,系统的内能为 $E=(N_\downarrow-N_\uparrow)\varepsilon$.现有 N 个此类近独立粒子在外磁场中达到平衡,对应的粒子数分别为 $N_\uparrow$ 和 $N_\downarrow$,$N_\uparrow+N_\downarrow=N$.

求:系统的熵和温度(参阅例 A.3).

解:用系综理论解此题.同样,因为系综的配分函数是

$$Z=\left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

而熵与配分函数之间的关系是

$$S=k_B\left(\ln Z-\beta\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right)$$

所以,由

$$\begin{cases}Z(N,\beta)=Z(N_\uparrow,\beta)\cdot Z(N_\downarrow,\beta)\\ Z(N_\uparrow,\beta)=\left[\frac{\mathrm{e}V}{N_\uparrow}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N_\uparrow}\\ Z(N_\downarrow,\beta)=\left[\frac{\mathrm{e}V}{N_\downarrow}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N_\downarrow}\end{cases}$$

可得

$$\begin{aligned}S&=-k_B(N_\uparrow\ln N_\uparrow+N_\downarrow\ln N_\downarrow)+\frac{5}{2}Nk_B+Nk_B\ln V+\frac{3}{2}Nk_B\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)\\&=-Nk_B\left[\frac{1}{2}\left(1+\frac{E}{N\varepsilon}\right)\ln\left(1+\frac{E}{N\varepsilon}\right)+\frac{1}{2}\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\ln\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\right]+\frac{5}{2}Nk_B\\&\quad+Nk_B\ln\left(\frac{N}{2}\right)+Nk_B\ln V+\frac{3}{2}Nk_B\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)\end{aligned}$$

由此可得

$$\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}=\frac{k_B}{2\varepsilon}\ln\left(\frac{N\varepsilon-E}{N\varepsilon+E}\right)=\frac{k_B}{2\varepsilon}\ln\left(\frac{N_\uparrow}{N_\downarrow}\right)$$

两种方法所得结果是一样的,而且由系综理论得到这一结果的过程更为简洁.

【例 2.14】 已知:在装有大量理想气体的容器中,一块有 N 个吸附点的吸气片上每个吸附点可吸附一个能量为$(-\varepsilon_0)$的气体分子.系统平衡时,气体的温度为 T,化学势为 μ.

求:(1) 熵 S;

(2) 覆盖率(即吸附分子数与吸附点数之比)$\vartheta=\frac{n}{N}$.

解:(1) 用系综理论解此题参阅例(A.4).同样,因为系综的配分函数是

$$Z=\left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

而熵与配分函数之间的关系是

$$S = k_B\left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)$$

所以，由

$$\begin{cases} Z(N,\beta) = Z(N^B,\beta)\cdot Z(N-N^B,\beta) \\ Z(N^B,\beta) = \left[\dfrac{eV}{N^B}\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N^B} \\ Z(N-N^B,\beta) = \left[\dfrac{eV}{N-N^B}\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N-N^B} \end{cases}$$

可得

$$S = -k_B[N^B\ln N^B + (N-N^B)\ln(N-N^B)] + \frac{5}{2}Nk_B + Nk_B\ln V + \frac{3}{2}Nk_B\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)$$

(2) 吸附相分子的化学势为

$$\mu^B = \frac{\partial F}{\partial N^B} = k_B T[\ln N^B - \ln(N-N^B)]$$

即

$$\frac{N-N^B}{N^B} = \exp[-\beta(\mu^B+\varepsilon_0)] = \exp[-\beta(\mu+\varepsilon_0)]$$

于是

$$\vartheta = \frac{N^B}{N} = \frac{1}{1+\exp[-\beta(\mu+\varepsilon_0)]}$$

两种方法所得结果是一样的，而且由系综理论得到这一结果的过程更为简洁.

【例 2.15】 已知：考虑电子自旋时，每一个施主能级上可以有两个电子，但电子之间的 Coulomb 相互作用使一个施主能级不能同时具有两个电子. 设带正自旋电子和带负自旋电子的施主数分别为 N_+ 和 N_-，施主能级与导体底部能量之差为 ε_D，位于施主能级上的总电子数为 N_D，磁场为 B，Bohr 磁子为 μ_B. Helmholtz 自由能等于

$$F = E - TS = N_+(-\varepsilon_D + \mu_B B) + N_-(-\varepsilon_D - \mu_B B) - \frac{1}{\beta}\ln\frac{N_D!}{N_+!N_-!(N_D - N_+ - N_-)!}$$

求：在施主能级上的电子的自旋磁化率 χ.

解：利用 Stirling 公式，可将 Helmholtz 自由能写成

$$F = -(N_+ + N_-)\varepsilon_D + (N_+ - N_-)\mu_B B + \frac{1}{\beta}\left[N_+\ln\left(\frac{N_+}{N_D}\right) + N_-\ln\left(\frac{N_-}{N_D}\right) + (N_D - N_+ - N_-)\ln\left(\frac{N_D - N_+ - N_-}{N_D}\right)\right]$$

现在用系综理论解此题. 同样，因为系综的配分函数是

$$Z = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

而熵与配分函数之间的关系是

$$S = k_B\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)$$

所以，由

$$\begin{cases} Z = Z(N_+,V)\cdot Z(N_-,V)\cdot Z(N_D - N_+ - N_-,V) \\ Z(N_+,V) = \left[\frac{eV}{N_+}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N_+} \\ Z(N_-,V) = \left[\frac{eV}{N_-}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N_-} \\ Z(N_D - N_+ - N_-,V) = \left[\frac{eV}{N_D - N_+ - N_-}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N_D - N_+ - N_-} \end{cases}$$

可得

$$S = -k_B[N_+\ln N_+ + N_-\ln N_- + (N_D - N_+ - N_-)\ln(N_D - N_+ - N_-)] + \frac{5}{2}N_D k_B + N_D k_B \ln V + \frac{3}{2}N_D k_B \ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)$$

从而同样有

$$F = E - TS = -(N_+ + N_-)\varepsilon_D + (N_+ - N_-)\mu_B B + \frac{1}{\beta}\left[N_+\ln\left(\frac{N_+}{N_D}\right) + N_-\ln\left(\frac{N_-}{N_D}\right) + (N_D - N_+ - N_-)\ln\left(\frac{N_D - N_+ - N_-}{N_D}\right)\right] - \frac{5}{2}\frac{N_D}{\beta} - \frac{N_D}{\beta}\ln V - \frac{3}{2}\frac{N_D}{\beta}\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)$$

两种方法所得结果基本上是一样的,而由系综理论得到这一结果的过程更为简洁.

由$\frac{\partial F}{\partial N_+} = \frac{\partial F}{\partial N_-} = \mu$,可计算出

$$N_\pm = N_D\frac{\exp[\beta(\mu + \varepsilon_D \mp \mu_B B)]}{1 + 2\exp[\beta(\mu + \varepsilon_D)]\cosh(\beta\mu_B B)}$$

将此结果代入磁化强度的公式,得

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,N_\pm} = -(N_+ - N_-)\mu_B = N_D\mu_B\frac{2\exp[\beta(\mu + \varepsilon_D)]\sinh(\beta\mu_B B)}{1 + 2\exp[\beta(\mu + \varepsilon_D)]\cosh(\beta\mu_B B)}$$

对小的 B,得到

$$\chi = \frac{M}{B} = (N_D\beta\mu_B^2)\frac{1}{1 + \frac{1}{2}\exp[-\beta(\mu + \varepsilon_D)]}$$

3. 最可几理论,平均值理论和系综理论的比较

“系统理论”中包括 Maxwell 最可几理论和 Darwin-Fowler 平均值理论.在吴大猷先生的《热力学、气体运动论及统计力学》一书中,对 Maxwell 最可几理论,Darwin-Fowler 平均值理论和 Gibbs 系综理论作了详尽的比较,并列出了一张对照表.现将此表稍作补充,如表 2.11 所示.

表 2.11 最可几理论、平均值理论和系综理论的比较

	Maxwell 最可几理论	Darwin-Fowler 平均值理论	Gibbs 系综理论
基本假定	遍历性假定:得到长时间平均等于相空间的平均的结论	同左	经典力学中的相空间体积不变性:得到等相空间体积内先验等几率结论
相空间	μ 相空间:用排列组合方法计算热力学几率	同左	Γ 相空间:系综数密度满足 Liouville 方程
数学处理	将 μ 相空间分为不甚小的体积元,然后用 Stirling 近似	不用 Stirling 近似,而用复变函数理论,故对体积元的大小无限制	出发点不是粒子而是系综,因而不需分成小体积元讨论.
物理解释	所谓平衡态,就是熵 S 取极大,即系统的 μ 相空间处于最可几分布.最可几理论中的统计力学,相当于 μ 相空间中 Lagrange 描述的流体力学	所谓平衡态,就是熵 S 取极大,即系统的 μ 相空间处于平均值分布.平均值理论中的统计力学,亦相当于 μ 相空间中 Lagrange 描述的流体力学	所谓平衡态,就是熵 S 取极大,即微正则系综,正则系综或巨正则系综.系综理论中的统计力学,就是就是 Γ 相空间中 Euler 描述的不可压缩流体力学
适用范围	只适用于分子间无相互作用的系统	同左	也适用于分子间有相互作用的系统
适用系统	只适用于热力学孤立系统	同左	微正则系综亦只适用于热力学孤立系统;正则系综适用于热力学闭系;巨正则系综适用于热力学开系
熵 S 的计算公式	$S = k_B \ln W$	$S = k_B \ln W$	$S = -k_B \int \rho \ln \rho \mathrm{d}\Omega$
配分函数	$Z_1 = \sum_k g_k \exp(-\beta \varepsilon_k)$	$Z_1 = \sum_k g_k \exp(-\beta \varepsilon_k)$	见表 2.1

从表 2.11 中可以看出,Gibbs"系综理论"较之"系统理论"更具一般性,而且应用范围也更广.除了这种数学上的一般性和应用上的广泛性之外,Gibbs"系综理论"还具有物理上和哲学上更深层次的优越性.这一点可以对照流体动力学和量子力学来理解,不作赘述.

2.7.2 微正则系综、正则系综和巨正则系综之间的关系

在微正则系综、正则系综和巨正则系综这 3 种系综中,微正则系综只适用于孤立系而与温度无关(温度只是一个"参数"),物理意义不是太大,应用上不是太普遍也

不方便，通常仅出现在教科书和习题集中. 而且，由于微正则系综的配分函数 D（实际上 $D(\varepsilon)$ 就是状态数密度）和正则系综的配分函数 Z 以公式 $Z=\int\exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$（实际上正是"态密度"$D(\varepsilon)$ 的"Laplace 变换"）相联系，$D(\varepsilon)$ 可以通过"逆 Laplace 变换"由正则系综的配分函数 Z 求得，因而对微正则系综可以少放在心上一些. 又由于正则系综的配分函数 Z 和巨正则系综的配分函数 $\tilde{Z}$ 以公式 $\tilde{Z}=\exp(zZ)$ 相联系（式中 $z=\exp(\beta\mu)$ 为易逸度），因而实际上只要牢记正则系综的 3 类统计力学即可，其中尤以 Boltzmann 分布的正则系综最为重要. 马上庚认为，统计力学的运算规则"可以说是 Boltzmann 的求熵公式，或可以说是某形象发生几率和 $\exp(-\beta\varepsilon)$ 成正比"，此言可谓说到了点子上.

从正则系综的配分函数 Z 和巨正则系综的配分函数 $\tilde{Z}$ 之间的以下关系（见(2.53)式）：

$$\begin{cases}\tilde{Z}=\exp\left[\sum_i z_i Z_i\right]\\ z_i=\exp(\beta\mu_i)\\ Z_i=\int_\Omega\exp(-\beta\varepsilon_i)\mathrm{d}\Omega\end{cases}$$

以及"配分函数"这一术语或概念被称之为"状态上的和"（"sum-over-states"）这一点，可以看出，巨正则系综的配分函数 $\tilde{Z}$ 所描述的"状态"实际上是许多正则系综的配分函数 Z 所描述"状态"的"和". 微正则系综的配分函数 D 与正则系综的配分函数 Z 之间的关系也同样. 这种关系为人们更深入理解微正则系综、正则系综和巨正则系综，打开了发挥想象力的窗口.

微正则系综、正则系综和巨正则系综之间的具体关系可参阅表 2.1.

根据正则系综的"配分函数"Z 与巨正则系综的"巨配分函数"$\tilde{Z}$ 之间的关系（参阅(2.29)式），可以很方便地由"配分函数"Z 得到"巨配分函数"$\tilde{Z}$.

1. "非相对论"气体

对"非相对论"气体 $\varepsilon=\dfrac{p^2}{2m}$

由

$$Z_1=V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\tag{2.242}$$

可得

$$\tilde{Z}_1=\sum_N\frac{[Z_1\exp(-\alpha)]^N}{N!}=\sum_N\frac{1}{N!}\left[V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp(-\alpha)\right]^N$$

$$= \exp\left[V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha) \right] \tag{2.243}$$

2. "光子"气体

对"光子"气体 $\varepsilon = cp$

由

$$Z_1 = \frac{V}{\pi^2(\beta\hbar c)^3} \tag{2.244}$$

可得

$$\tilde{Z}_1 = \sum_N \frac{[Z_1\exp(-\alpha)]^N}{N!} = \sum_N \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{\pi^2(\beta\hbar c)^3}\exp(-\alpha)\right]^N$$

$$= \exp\left[\frac{V}{\pi^2(\beta\hbar c)^3}\exp(-\alpha)\right] \tag{2.245}$$

3. "相对论"气体

对"相对论"气体 $\varepsilon = c\sqrt{p^2 + (mc)^2}$

由

$$Z_1 = \frac{Vm^2c}{2\pi^2\beta\hbar^3}\mathrm{K}_2(\beta mc^2) \tag{2.246}$$

可得

$$\tilde{Z}_1 = \sum_N \frac{[Z_1\exp(-\alpha)]^N}{N!}$$

$$= \sum_N \frac{1}{N!}\left[\frac{Vm^2c}{2\pi^2\beta\hbar^3}\mathrm{K}_2(\beta mc^2)\exp(-\alpha)\right]^N$$

$$= \exp\left[\frac{V(\beta mc^2)^2}{2\pi^2(\beta\hbar c)^3}\mathrm{K}_2(\beta mc^2)\exp(-\alpha)\right] \tag{2.247}$$

4. 一般气体

对一般的气体 $\varepsilon = ap^l$（l 次 s 维）

由

$$Z_1 = \frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}l}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!} \tag{2.248}$$

可得

$$\tilde{Z}_1 = \sum_N \frac{[Z_1\exp(-\alpha)]^N}{N!} = \sum_N \frac{1}{N!}\left[\frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}l}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\exp(-\alpha)\right]^N$$

$$= \exp\left[\frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}l}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\exp(-\alpha)\right] \tag{2.249}$$

在计算（Boltzmann 统计）这几个"巨配分函数"$\tilde{Z}$ 时，都用到了数学公式

$$\sum_N \frac{x^N}{N!} = \exp(x) \tag{2.250}$$

【例 2.16】 已知：经典单原子分子理想气体的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \sum_{k=1}^{3}\frac{1}{2m}p_k^2$$

求：(1) 微正则系综，正则系综，巨正则系综的配分函数；

(2) 以 N, V, T 为变量的压强，内能和熵的表达式（在熵的表达式中不得出现 Gibbs 佯谬）.

解：(1) 微正则系综

"状态数密度"（即微正则系综的配分函数）为

$$D(\varepsilon) = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \frac{\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}$$

即能量在 $\varepsilon \to \varepsilon + \Delta\varepsilon$ 区间中的量子状态数为

$$\Omega = D(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \frac{1}{N!h^{3N}}\int\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \frac{\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}(\Delta\varepsilon)$$

代入 $S(\varepsilon, V, N) = k_B\ln\Omega(\varepsilon, V, N)$，并用 Stirling 公式，得

$$S(\varepsilon, V, N) = Nk_B\ln\left[\frac{V}{N\hbar^3}\left(\frac{m\varepsilon}{3\pi N}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + \frac{5}{2}Nk_B$$

由此得

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial\varepsilon}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}\left(\frac{Nk_B}{\varepsilon}\right)$$

从而有

$$\varepsilon(T, V, N) = \frac{3}{2}Nk_BT = \frac{3N}{2\beta}$$

$$S(T, V, N) = Nk_B\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + \frac{5}{2}Nk_B$$

于是得

$$P = k_BT\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial V}\right)_{N,E} = \frac{Nk_BT}{V} \quad 或 \quad PV = Nk_BT$$

(2) 正则系综

在系综理论中每个系统的配分函数为

$$Z_1 = \frac{V}{h^3}\int\exp\left[-\frac{\beta}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)\right]\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\mathrm{d}p_3 = V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

因此系综的配分函数则为

$$Z(T,V,N)=\frac{1}{N!}(Z_1)^N=\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

于是

$$S=k_B\left(\ln Z-\beta\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right)=Nk_B\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]+\frac{5}{2}Nk_B$$

$$E=-\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}=\frac{3N}{2\beta}=\frac{3}{2}Nk_BT$$

$$P=\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z}{\partial V}=\frac{N}{\beta V}=\frac{Nk_BT}{V}$$

(3) 巨正则系综

系综的巨配分函数为

$$\tilde{Z}=\sum_N Z(T,V,N)\exp(-\alpha N)=\sum_N\frac{1}{N!}[Z_1\exp(-\alpha)]^N$$

$$=\exp\left[V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp(-\alpha)\right]$$

即

$$\ln\tilde{Z}=V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp(-\alpha)$$

因此有

$$\langle N\rangle=-\frac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\alpha}=\ln\tilde{Z}$$

$$E=-\frac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\beta}=\frac{3}{2}\left(\frac{1}{\beta}\right)\ln\tilde{Z}=\frac{3}{2}\langle N\rangle k_BT$$

$$S=k_B\left[\ln\tilde{Z}-\alpha\frac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\alpha}-\beta\frac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\beta}\right]$$

$$=\langle N\rangle k_B\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]+\frac{5}{2}\langle N\rangle k_B$$

$$PV=-\frac{1}{\beta}\ln\tilde{Z}=\frac{\langle N\rangle}{\beta}=\langle N\rangle k_BT$$

2.7.3 系综理论中Boltzmann统计、Bose统计和Fermi统计之间的关系

巨正则系综中有两个常用的特例就是Bose统计(分布)和Fermi统计(分布)，因而Bose统计和Fermi统计与Boltzmann统计(分布)之间的关系就是巨正则系综与正则系综之间的关系．

根据(2.61)式，Bose分布和Fermi分布可以被分别写成如下形式：

$$f(\varepsilon)=\begin{cases}\mp\sum\limits_{j=0}^{\infty}(\pm 1)^j g\exp[-j\beta(\mu-\varepsilon)] & (\varepsilon<\mu)\\ \sum\limits_{j=0}^{\infty}(\pm 1)^j g\exp[-(j+1)\beta(\varepsilon-\mu)] & (\varepsilon>\mu)\end{cases}\tag{2.251}$$

每一公式的上排为 Bose 分布,下排为 Fermi 分布.

由此可以证实以上所说,即巨正则系综的"巨配分函数"$\tilde{Z}$ 的 Bose 分布和 Fermi 分布所描述的"状态"实际上是许多正则系综的配分函数 Z 的 Boltzmann 分布所描述"状态"的"和"(当然"态密度"会化为"统计密度"而有所不同).这种理解并非仅仅是数学上的,当然也有其物理学上的意义.因为物理学上的意义实际上已蕴含在数学表达式中,剩下的问题只是如何将其中的物理意义挖掘出来.

另外,考虑到"系统理论"中 L. Brillouin(1889～1969)将 Boltzmann 分布、Bose 分布和 Fermi 分布作统一处理得到的热力学概率(A.19)式

$$W = \prod_k \frac{g_k(g_k - a)(g_k - 2a)\cdots(g_k - (n_k - 1)a)}{n_k!} \tag{2.252}$$

以及由(A.19)式得到其统计分布(A.20)式

$$n_k = \frac{g_k}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_k) + a} = \begin{cases} \dfrac{g_k}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_k) - 1} & (a = -1, \text{Bose 分布}) \\ g_k \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_k) & (a = 0, \text{Boltzmann 分布}) \\ \dfrac{g_k}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_k) + 1} & (a = +1, \text{Fermi 分布}) \end{cases} \tag{2.253}$$

(式中暂且将 Boltzmann 分布中的 η 写成 α)更可以引起人们对这种"统一处理"的方法以及这 3 种分布之间可能存在的物理学上和哲学上的联系产生遐想.

正如前文所指出的,由于 Bose 分布和 Fermi 分布在具体计算中十分繁复甚至十分困难,有时连计算公式都是近似的,因而在实际分析研究过程中,往往用 Boltzmann 分布来近似地代替这两种分布(如在 2.4 节中所讨论的).

小结:综上所述,真正的统计力学,必须是"系综理论"的.在"系综理论"的各种统计系综中,以"正则系综"最为基础.在"系综理论"的各种统计分布中,以"Boltzmann 分布"最为重要.

习　题

【题 2.1】 已知:巨配分函数的一个性质是

$$\tilde{Z} = \sum_{N_i}\sum_k \exp[\beta(\mu\langle N\rangle - \varepsilon_k)] \doteq J(\langle\varepsilon\rangle)\exp[\beta(\mu\langle N\rangle - \langle\varepsilon_k\rangle)]$$

其中,根据 Planck 公式

$$J(\langle\varepsilon\rangle) = \exp(\beta TS)$$

求:巨配分函数 $\widetilde{Z}$ 与 PV 的关系式.

答:

$$PV = \frac{1}{\beta}\ln\sum_{N_i}\sum_{k}\exp[\beta(\mu\langle N\rangle - \varepsilon_k)] = \frac{1}{\beta}\ln\widetilde{Z}$$

【题 2.2】 已知:正则分布系统的熵有两种定义方法

$$S^{(1)} = k_B\ln[D(\langle\varepsilon\rangle)\delta\varepsilon] = k_B\ln[\Omega'(\langle\varepsilon\rangle)\delta\varepsilon]$$

$$S^{(2)} = k_B\ln\Omega(\langle\varepsilon\rangle) = k_B\ln\left[\int_0^{\langle\varepsilon\rangle}\Omega'(\varepsilon)d\varepsilon\right]$$

式中 $\Omega'(\varepsilon) = \frac{d\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon} = D(\varepsilon)$是态密度.

求证:对均匀分布的理想气体而言,二者是等价的.

【题 2.3】 已知:正则分布的统计分布是 $dN(\varepsilon) = \exp(-\eta-\beta\varepsilon)d\Omega, d\Omega = \frac{1}{h^3N!}d\Gamma$ 是相体积元 $d\Gamma$ 中的"微状态数",Ω'和Ω''分别为Ω 的一次导数和二次导数,$D(\varepsilon) = \Omega'(\varepsilon)$是态密度.

求证:正则系综在取得最可几能量 ε_P 时满足关系

$$\left.\frac{\Omega''(\varepsilon)}{\Omega'(\varepsilon)}\right|_{\varepsilon=\varepsilon_P} = \left.\frac{D'(\varepsilon)}{D(\varepsilon)}\right|_{\varepsilon=\varepsilon_P} = \beta$$

【题 2.4】 已知:正则系综按能量 ε 的统计分布为

$$dN(\varepsilon) = \exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon$$

式中 $D(\varepsilon) = \frac{d\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon}$为态密度.

求证:$\langle\frac{d\ln D(\varepsilon)}{d\varepsilon}\rangle = \beta$.

【题 2.5】 已知:系统中具有极大分子数($N\to\infty$).

求证:Gibbs 正则分布变为微正则分布.

【题 2.6】 已知:用"巨正则系综",Gibbs 分布的统计权重也可被写为 $f(\varepsilon) = \exp\frac{\mu-\varepsilon}{\Theta}$,而且 $\frac{\partial\mu}{\partial\Theta} = \frac{\mu-\langle\varepsilon\rangle}{\Theta}$,式中 $\Theta = k_BT = \frac{1}{\beta}$.

求证:对与热源接触的系统中的任一物理量 $O(p,q,a)$来说,恒有

$$\frac{\partial\langle O\rangle}{\partial\Theta} = \frac{1}{\Theta^2}\langle(O-\langle O\rangle)(\varepsilon-\langle\varepsilon\rangle)\rangle$$

【题 2.7】 已知:对 Bose 气体来说,量子系统 k 上的粒子数的平均值就是统计权重

$$\langle n_k\rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_k-\mu)]-1}$$

求证:熵等于

$$S = -k_B\sum_k[\langle n_k\rangle\ln\langle n_k\rangle - (1+\langle n_k\rangle)\ln(1+\langle n_k\rangle)]$$

【题 2.8】 已知:粒子系统服从 Fermi 统计,其 Gibbs 巨正则热力势为

$$J = -\frac{1}{\beta}\sum_k \ln[1+\exp(\beta(\mu-\varepsilon_k))] = -\frac{1}{\beta}\sum_k \ln\frac{[1+\exp(\beta(\varepsilon_k-\mu))]}{\exp(\beta(\varepsilon_k-\mu))}$$

求:以平均占有数 $\langle n_k\rangle$ 表示的理想 Fermi 气体的熵的表达式.

答:

$$S = -k_B\sum_k[(1-\langle n_k\rangle)\ln(1-\langle n_k\rangle)+\langle n_k\rangle\ln\langle n_k\rangle]$$

讨论:当 $\langle n_k\rangle \ll 1$ 时,$S = -k_B\sum_k[\langle n_k\rangle\ln\langle n_k\rangle]$.

【题 2.9】 已知:巨正则系综的统计权重为

$$f(\varepsilon, N_i) = \frac{1}{\prod_i N_i!h^{\sum N_i r_i}}\exp\left(-\zeta-\sum\alpha_i N_i-\beta\varepsilon\right)$$

式中 $\zeta=\ln\tilde{Z}$,r_i 为组元 i 的维数,$\alpha_i=-\beta\mu_i$.

求证:熵是

$$S = -k_B\left[\langle\ln f\rangle+\sum_i\langle\ln N_i!h^{\sum N_i r_i}\rangle\right]$$

【题 2.10】 已知:$f^{(1)}(\delta)$是当 $\varepsilon=\mu+\delta$ 时算得的 Fermi 统计权重 f,$f^{(2)}(\delta)$是当 $\varepsilon=\mu-\delta$ 时算得的 Fermi 统计权重 f. Fermi 统计权重为

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1}$$

求证:$f^{(1)}(\delta)=1-f^{(1)}(-\delta)$和$f^{(2)}(-\delta)=1-f^{(2)}(\delta)$.

【题 2.11】 已知:Fermi 统计权重为

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1}$$

求证:$\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}\right)d\varepsilon = -1$.

【题 2.12】 已知:有一系统服从 Boltzmann 统计,其粒子的状态密度 $D(\varepsilon)$与其能量的平方 ε^2 成正比.

求:粒子的平均能量.

答:

$$E = \langle\varepsilon\rangle = \frac{\int_0^\infty A\varepsilon^3\exp(-\eta-\beta\varepsilon)d\varepsilon}{\int_0^\infty A\varepsilon^2\exp(-\eta-\beta\varepsilon)d\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon^3\exp(-\beta\varepsilon)d\varepsilon}{\int_0^\infty \varepsilon^2\exp(-\beta\varepsilon)d\varepsilon} = \frac{3}{\beta} = 3k_B T$$

【题 2.13】 已知:系统是由 N 个单原子分子组成的理想气体.

求:系统的平均能量 E 和最可几能量 ε_p.

答:

$$\varepsilon_p = \left(\frac{3N}{2}-1\right)k_B T$$

【题 2.14】 已知：容积为 V 的容器中装有 N 个质量为 m 的单原子分子理想气体，气体温度为 T，分子的配分函数为 Z_1.

求：每个分子的化学式 μ_1，并写出具体表达式.

答：

$$\mu_1 = -\frac{1}{\beta}\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] = \frac{1}{\beta}\ln\left[\beta P\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

【题 2.15】 已知：N 个分子按 Boltzmann 系统规律分布在能量为 $\varepsilon_0 = 0, \varepsilon_i = ik_BT(i=1, 2,\cdots)$ 的 $(n+1)$ 个状态中，系统的总能量为 E.

求：总粒子数 N.

答：

$$N = E\frac{\sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_i \varepsilon_i \exp(-\beta\varepsilon_i)} = (\beta E)\frac{1+e^{-1}+e^{-2}+\cdots+e^{-n}}{e^{-1}+2e^{-2}+\cdots+ne^{-n}}$$

讨论：由本题可以看出，配分函数中的求和，不一定是对状态的，也可以是对能级的.

【题 2.16】 已知：在由 N 个粒子组成的理想气体中，每个粒子的能量均可处于非简并三能级 $\varepsilon_k = 0, \pm\varepsilon$ 之一，系统与温度为 T 的热源接触.

求：(1) 系统的配分函数；

(2) 系统的熵，内能和当 $T=\frac{\varepsilon}{k_B}$时的等容热容量.

答：(1) 系统的配分函数是

$$Z = (Z_1)^N = [1+2\cosh(\beta\varepsilon)]^N$$

(2) 系统的熵为

$$S = Nk_B\left[\ln Z_1 - \beta\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta}\right] = Nk_B\left[\ln(1+2\cosh(\beta\varepsilon)) - 2\beta\varepsilon\frac{\sinh(\beta\varepsilon)}{1+2\cosh(\beta\varepsilon)}\right]$$

系统的内能为

$$E = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta} = -2N\varepsilon\frac{\sinh(\beta\varepsilon)}{1+2\cosh(\beta\varepsilon)}$$

系统的等容热容量为

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 2Nk_B(\beta\varepsilon)^2\frac{2+\cosh(\beta\varepsilon)}{[1+2\cosh(\beta\varepsilon)]^2}$$

当 $T=\frac{\varepsilon}{k_B}$时即 $\beta\varepsilon=1$ 时的等容热容量是

$$C_V \approx 2Nk_B\frac{2+\cosh(1)}{[1+2\cosh(1)]^2}$$

【题 2.17】 已知：在由 N 个粒子组成的理想气体中，每个粒子的能量均可处于非简并三能级 $\varepsilon_k = (-\varepsilon, 0, -\varepsilon)$之一，系统与温度为 T 的热源接触.

求：(1) 系统的配分函数；

(2) 系统的 Helmholtz 自由能，熵，内能以及 $\varepsilon \ll k_BT$ 时的等容热容量.

答：(1) 系统的配分函数是

$$Z = (Z_1)^N = [1 + 2\exp(-\beta\varepsilon)]^N$$

(2) 系统的 Helmholtz 自由能为

$$F = -Nk_BT\ln Z_1 = -Nk_BT\ln[1 + 2\exp(-\beta\varepsilon)]$$

系统的熵为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B\left[\ln(1 + 2\exp(-\beta\varepsilon)) + 2(\beta\varepsilon)\frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{1 + 2\exp(-\beta\varepsilon)}\right]$$

系统的内能为

$$E = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = 2N\varepsilon\frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{1 + 2\exp(-\beta\varepsilon)}$$

当 $\varepsilon \ll k_BT$ 时 $E \approx \frac{2}{3}N\varepsilon\left(1 - \frac{\varepsilon}{3k_BT}\right) = \frac{2}{3}N\varepsilon\left(1 - \frac{1}{3}\beta\varepsilon\right)$,所以此时系统的等容热容量是

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \approx \frac{2}{9}Nk_B\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)^2 = \frac{2}{9}Nk_B(\beta\varepsilon)^2$$

【题 2.18】 已知:正则系综中的熵为

$$S = k_B\left[\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right] = k_B(\ln Z + \beta E)$$

式中 $E = \langle\varepsilon\rangle = \sum_k \rho_k\varepsilon_k = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$.

求证:$S = -k_B\sum_k \rho_k \ln \rho_k$,其中系综数密度 $\rho_k = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_k)}{\sum_k \exp(-\beta\varepsilon_k)}$, ε_k 为能级 k 的能量.

【题 2.19】 已知:正则系综熵的统计表达式为

$$S = k_B\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)$$

而 Ω 为粒子状态数.

求证:当系统的粒子数 N 很大时有 $S = k_B\ln \Omega(\langle\varepsilon\rangle)$.

【题 2.20】 已知:系统服从 Gibbs 分布,Z 是配分函数;$\Theta = k_BT$.

求证:(1)

$$C_V = \frac{k_B}{T^2}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)^2}$$

(2)

$$E^2 = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\left(\frac{1}{\Theta}\right)^2}$$

【题 2.21】 已知:$\alpha_i = -\frac{\mu_i}{k_BT} = -\beta\mu_i$,$\zeta = \ln\tilde{Z}$,$\tilde{Z}$ 为巨正则配分函数.

求证:

$$\langle(N_i - \langle N_i\rangle)(N_j - \langle N_j\rangle)\rangle = \langle N_iN_j\rangle - \langle N_i\rangle\langle N_j\rangle$$
$$= \frac{\partial^2 \zeta}{\partial\alpha_i\partial\alpha_j} = -\frac{\partial\langle N_i\rangle}{\partial\alpha_j} = -\frac{\partial\langle N_j\rangle}{\partial\alpha_i}$$

【题 2.22】 已知:理想气体中每个分子的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\sum_{k=1}^{3} p_k^2$$

求:理想气体的配分函数,并导出以 N,V,T 为参量的物态方程.

答:系综的配分函数为

$$Z = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\int \exp(-\beta\varepsilon)\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\,\mathrm{d}q_k = \frac{V^N}{N!\,h^{3N}}\int \exp(-\beta\varepsilon)\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k$$

$$= \frac{V^N}{N!\,h^{3N}}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right)\mathrm{d}p\right]^{3N} = \left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

从而得到

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z = \frac{N}{\beta V}$$

即

$$PV = Nk_{\mathrm{B}}T$$

【题 2.23】 已知:理想气体中每个分子的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \sum_{k=1}^{3}\frac{p_k^2}{2m}$$

求:巨配分函数 $\tilde{Z}$ 和理想气体的状态方程.

答:巨配分函数为

$$\tilde{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\left(z\frac{V}{\lambda^3}\right)^N = \exp\left(z\frac{V}{\lambda^3}\right)$$

式中 $z=\exp(-\alpha)=\exp(\beta\mu)$ 是气体"易逸度".于是,最后有

$$PV = \frac{\langle N\rangle}{\beta} = \langle N\rangle k_{\mathrm{B}}T$$

【题 2.24】 已知:理想气体的绝热方程为 $PV^\gamma=\mathrm{const}$.

求:γ 的数值(用系综理论计算).

答:(1) 对非相对论单原子分子来说,

$$PV^{\frac{5}{3}} = \mathrm{const}.$$

即 $\gamma=\dfrac{5}{3}$(可对照(2.176)式).

(2) 对极端相对论单原子分子来说,有

$$VT^3 = \mathrm{const}. \quad 或 \quad PV^{\frac{4}{3}} = \mathrm{const}.$$

即 $\gamma=\dfrac{4}{3}$(可对照(2.180)式).

【题 2.25】 已知:

(1) 粒子的能量表达式为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2 + bq^4 \quad (b\ 为常数)$$

(2) 粒子的能量表达式为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}[p_1^2 + p_2^2 + p_3^2] + aq_1^2 + bq_1 \quad (a, b \text{ 为常数})$$

求:粒子的平均能量.

答:(1)

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2m}\langle p^2 \rangle + b\langle q^4 \rangle = \frac{1}{2\beta} + \frac{1}{4\beta} = \frac{3}{4\beta} = \frac{3}{4}k_B T$$

(2)

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2\beta} + \frac{1}{2\beta} - \frac{b^2}{4a} = \frac{2}{\beta} - \frac{b^2}{4a} = 2k_B T - \frac{b^2}{4a}$$

【题 2.26】 已知:对近独立子系所组成的系统应用 Gibbs 统计.

求证:能量为 ε_k 的"粒子数的系综平均"$\langle N \rangle$就是 Maxwell 分布中的最可几值.

【题 2.27】 已知:ρ_k 为处于量子系统 k 的系综数密度,其相应的能量为 ε_k,系统的熵定义为

$$S = -k_B \sum_k \rho_k \ln \rho_k$$

求证:当系统的平均能量为常数时,系统的熵为极大,而系统处在各量子态的统计权重是 Gibbs 正则分布.

【题 2.28】 已知:系统由 N 个无"显"关联的,角频率为 ω 的经典线性谐振子组成,每个经典线性谐振子的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \sum_{k=1}^{3}\left[\frac{1}{2m}p_k^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 q_k^2\right]$$

求:(1) 量子化后系统的状态数 $\Omega(\langle \varepsilon \rangle)$;

(2) 系统的温度与能量之间的关系.

答:(1)

$$\Omega(\langle \varepsilon \rangle) = \Omega_0(\langle \varepsilon \rangle) = \left(\frac{\mathrm{e}\langle \varepsilon \rangle}{N\hbar\omega}\right)^N$$

(2)

$$\langle \varepsilon \rangle = E = Nk_B T$$

【题 2.29】 已知:在含有大量分子的系统中,系统的平均能量与温度的关系为 $E = \langle \varepsilon \rangle = aT^n$, $n \gg 1$.

求:系统具有给定能量的状态数.

答:

$$\Omega = \exp\left[\frac{n}{k_B(n-1)}a^{\frac{1}{n}}\langle \varepsilon \rangle^{\frac{n-1}{n}}\right]$$

【题 2.30】 已知:温度 T 时的分子平均动量为$\langle p \rangle \sim \sqrt{2m\langle \varepsilon \rangle} \sim \sqrt{mk_B T}$,相空间体积为 $\Gamma \sim V(\langle p \rangle)^3$.

求:温度 T 时的气体所具有总量子状态数.

求证:当粒子数比状态数小得多时有

$$\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \gg n$$

答：

$$\Omega=\frac{\Gamma}{h^3}\sim\left(\frac{m}{2\pi^2\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}V$$

【**题 2.31**】 已知：一分子在边长为 L 的立方体内运动，其能级为

$$\varepsilon_n=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2)\quad(n_1,n_2,n_3=1,2,\cdots)$$

式中 n_1,n_2,n_3 为量子数.

求：(1) 能量小于 ε 的量子状态数 $\Omega_0(\varepsilon)$；

(2) 相空间内能量小于 ε 的相体积 $\Gamma_0(\varepsilon)$；

(3) 态密度 $\Omega'(\varepsilon)=D(\varepsilon)$.

答：(1)

$$\Omega_0(\varepsilon)=\frac{L^3}{6\pi^2}\left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

(2)

$$\Gamma_0(\varepsilon)=\frac{4\pi V}{3}(2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}}$$

(3)

$$\Omega'(\varepsilon)=\frac{\mathrm{d}\Omega_0(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}=\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}$$

【**题 2.32**】 已知：$\Gamma(\varepsilon)=\int\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k$ 为微正则系综在 Γ 空间所占有的体积，能量区间为 $\varepsilon\rightarrow\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$；熵由 Boltzmann 公式表示为 $S=k_{\mathrm{B}}\ln\Gamma(\varepsilon)$；而熵的表达式是 $S=Nk_{\mathrm{B}}\left(\ln\frac{V}{N}+\ln T\right)+S_0$；系统的能量与温度的关系为 $\varepsilon=Nk_{\mathrm{B}}T(N\gg1)$.

求：能量在 $\varepsilon\rightarrow\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 之间的状态数.

答：

$$\Omega(\varepsilon)=C\left(\frac{V}{N}\right)^NT^N=C\left(\frac{V}{N}\right)^N\left(\frac{\varepsilon}{Nk_{\mathrm{B}}}\right)^N$$

或

$$\mathrm{d}\Omega=C\frac{N}{h^{3N}}\left(\frac{V}{N}\right)^N\frac{\varepsilon^{N-1}}{(Nk_{\mathrm{B}})^N}\mathrm{d}\varepsilon$$

式中 C 为与 T 和 V 无关的常数.

【**题 2.33**】 已知：由 N 个单原子分子组成的理想气体在温度 T 下用正则分布描述.

求：系统总能量的最可几值 ε_p 并证明它与正则分布下能量的平均值 $\langle\varepsilon\rangle$ 在 $N\gg1$ 条件下是相等的.

答：

$$\varepsilon_p=\frac{1}{\beta}\left(\frac{3N}{2}-1\right)$$

【**题 2.34**】 已知：双原子分子绕其平衡位置作谐振动，原子间的平衡距离为 a.

求:原子间的平均长度 l.

答:

$$l = a$$

【题 2.35】 已知:理想 Boltzmann 气体由 N 个独立的分子组成.

求:气体的熵与能量和体积的关系.

答:

$$S = k_B \ln \Omega \sim \frac{3Nk_B}{2}\ln \varepsilon + Nk_B \ln V + \text{const.}$$

【题 2.36】 已知:在一具有两能级的系统中,其高能级的简并度 g_1 比低能级的简并度 g_0 小得多.

求:系统等容热容量的极大值以及此极大值所对应的温度.

答:设 $\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = k_B T_C$,$g(\varepsilon_i)$是能量为 ε_i 的分子的简并度.则系统的定容热容量是

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = Nk_B\left(\frac{g_1}{g_0}\right)\left(\frac{T_C}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(-\dfrac{T_C}{T}\right)}{\left[1 + \dfrac{g_1}{g_0}\exp\left(-\dfrac{T_C}{T}\right)\right]^2}$$

当 $g_1 \ll g_0$ 时由条件$\left(\dfrac{\partial C_V}{\partial T}\right)=0$ 求其极大值,可得

$$T_{\max} = \frac{T_C}{2} \quad 和 \quad (C_V)_{\max} = 4Nk_B\left(\frac{g_1}{g_0}\right)\exp(-2)$$

【题 2.37】 已知:两个相互独立的粒子组成一个系统,每个粒子可处于能量分别为 0,$a\varepsilon$,$b\varepsilon$ 的任一状态中,系统与大热源平衡.

求:系统的配分函数,若(1) 粒子是可分辨的;(2) 粒子不可分辨,且不受 Pauli 原理约束;(3) 粒子不可分辨,但受 Pauli 原理约束.

答:(1) 当粒子是可分辨的时

$$\begin{aligned} Z = 1 &+ \exp(-2\beta a\varepsilon) + \exp(-2\beta b\varepsilon) \\ &+ 2\exp(-\beta a\varepsilon) + 2\exp(-\beta b\varepsilon) + 2\exp[-\beta(a+b)\varepsilon] \end{aligned}$$

(2) 当粒子不可分辨,且不受 Pauli 原理约束时

$$\begin{aligned} Z = 1 &+ \exp(-\beta a\varepsilon) + \exp(-\beta b\varepsilon) \\ &+ \exp(-2\beta a\varepsilon) + \exp(-2\beta b\varepsilon) + \exp[-\beta(a+b)\varepsilon] \end{aligned}$$

(3) 当粒子不可分辨,但受 Pauli 原理约束时(取粒子能量为 0,$a\varepsilon$ 和 $b\varepsilon$ 三能级且都是非简并能级)

$$Z = \exp(-\beta a\varepsilon) + \exp(-\beta b\varepsilon) + \exp[-\beta(a+b)\varepsilon]$$

【题 2.38】 已知:拉链有 N 个环节,只能从一端将其打开,即只有当前面的 $j-1$ 个环节相继打开后,第 j 个环节才能被打开;若每个环节闭合时的能量为零,打开时的能量为 ε(这是一种表示两股不交缠的 DNA 分子的简单模型).

求:(1) 拉链的配分函数;

(2) 当 $\beta\varepsilon > 1$ 时,开节的平均数.

答:(1)

$$Z = \sum_{j=0}^{N}\exp(-\beta j\varepsilon) = \frac{1-\exp[-(N+1)\beta\varepsilon]}{1-\exp(-\beta\varepsilon)}$$

(2)

$$\langle j\rangle \doteq \frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{1-\exp(-\beta\varepsilon)} \doteq \exp(-\beta\varepsilon)$$

当 $\beta\varepsilon \gg 1$ 时,$\langle j\rangle \to 0$.

【题 2.39】 已知:气体由分子数分别为 N_1 和 N_2,质量分别为 m_1 和 m_2 的两种理想气体混合而成,装在底面积为 σ 高为 l 的圆柱形容器中,混合气体处在重力场中.

求:混合气体对容器底部的压强.

答:

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N_1 m_1 g}{\sigma[\exp(\beta m_1 gl)-1]} + \frac{N_2 m_2 g}{\sigma[\exp(\beta m_2 gl)-1]}$$

【题 2.40】 已知:一个很高的圆柱筒垂直放在地面上置于重力场中,圆筒内有由 N 个同类粒子组成的理想气体,圆筒的截面为 A.

求:该系统的等容热容量和 Helmholtz 自由能.

答:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}Nk_B$$

$$F = -\frac{N}{\beta}\ln Z_1 = -\frac{N}{\beta}\ln\left[\frac{A}{\beta mg}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

【题 2.41】 已知:一个高为 l,截面为 A 的圆柱筒垂直放在地面上置于重力场中,圆筒内有由 N 个质量为 m 的同类单原子分子组成的理想气体.

求:该系统的熵和等容热容量.

答:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{7}{2}Nk_B + \frac{3}{2}Nk_B\ln\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)$$
$$+ Nk_B\ln\left[\frac{A}{\beta mgN}(1-\exp(-\beta mgl))\right] - Nk_B(\beta mgl)\frac{\exp(-\beta mgl)}{1-\exp(-\beta mgl)}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}Nk_B - Nk_B(\beta mgl)^2\frac{\exp(\beta mgl)}{[\exp(\beta mgl)-1]^2}$$

【题 2.42】 已知:在高为 l,截面积为 A 的圆柱筒内盛有相互作用可忽略的经典粒子气体,系统处于温度为 T 的热平衡态中.

求:每个粒子的定容比热 c_V.

答:

$$c_V = \frac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial T} = k_B\left[\frac{5}{2} - \frac{(\beta mgl)^2\exp(\beta mgl)}{(\exp(\beta mgl)-1)^2}\right]$$

【题 2.43】 已知:理想气体装在柱形容器中,容器上顶用质量为 M 的可动活塞封闭,活塞可

视为一个自由度的物体.

求：该气体的 Helmholtz 自由能和物态方程.

答：

$$F = -\frac{1}{\beta}\left[\frac{5N+3}{2}\ln\left(\frac{1}{\beta}\right) - (N+1)\ln P + \text{const.}\right]$$

$$\langle V\rangle = -\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = \frac{N+1}{\beta P}$$

因为 $N \gg 1$，所以得到 Clapeyron 状态方程

$$P\langle V\rangle = Nk_B T$$

【题 2.44】 已知：理想气体分子随半径的变化服从 Boltzmann 分布.

求：旋转圆筒中理想气体分子的平均势能 $\langle \varepsilon_p \rangle$.

答：

$$\langle \varepsilon_p \rangle = -\frac{1}{\beta}\,\frac{\left(\frac{\beta m\omega^2 R^2}{2} - 1\right)\exp\left(\frac{\beta m\omega^2 R^2}{2}\right) + 1}{\exp\left(\frac{\beta m\omega^2 R^2}{2}\right) - 1}$$

【题 2.45】 已知：半径为 R 长度为 l 的圆柱体内有 N 个理想气体分子；当温度 T 一定时，圆柱体以角速度 ω 绕本身的对称轴转动.

求：分子数密度 $n(r)$.

答：

$$n(r) = \left(\frac{N\beta m\omega^2}{2\pi l}\right)\frac{\exp\left(\frac{1}{2}\beta m\omega^2 r^2\right)}{\exp\left(\frac{1}{2}\beta m\omega^2 R^2\right) - 1}$$

【题 2.46】 已知：质量分别为 m_1 和 m_2 的两种不起化学反应的分子组成的理想混合气体，置于以角速度 ω 转动的圆柱体容器中，分离系数定义为

$$\eta = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)_{r=R}\Big/\left(\frac{n_1}{n_2}\right)_{r=0}$$

式中 $\left(\frac{n_1}{n_2}\right)_{r=R}$ 和 $\left(\frac{n_1}{n_2}\right)_{r=0}$ 分别为两种分子数密度在 $r=R$ 的壁上和 $r=0$ 的轴上的比值.

求：η.

答：

$$\eta = \exp\left[\frac{1}{2}\beta(m_1 - m_2)\omega^2 R^2\right]$$

【题 2.47】 已知：单原子分子理想气体由具有两个内部能态的原子组成，其中一个是简并度为 g_1 的基态，另一个是能量为 ε，简并度为 g_2 的低激发态.

求：气体的等容热容量.

答：

$$C_V = Nk_B\left(\frac{g_2}{g_1}\right)\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2\frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{\left[1 + \frac{g_2}{g_1}\exp(-\beta\varepsilon)\right]^2}$$

【题 2.48】 已知:被吸附在面积为 A 的表面上的单原子分子在表面上自由运动,可视为二维理想气体;其分子动能为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}[p_1^2 + p_2^2]$$

求:等容热容量.

答:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = Nk_B$$

【题 2.49】 已知:一半径为 a 的球形容器,盛有 N 个非相对论的不可区分的粒子,粒子之间没有"显关联"相互作用,每个粒子都被一个恒力 f_0 吸引至球心,其 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + f_0 r$$

求:(1) 系综的配分函数 Z;

(2) 气体的 Helmholtz 自由能 F 和压强 P.

答:(1)

$$Z = \left[\frac{eV_{\text{eff}}}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

式中

$$V_{\text{eff}} = \frac{8\pi}{(\beta f_0)^3} - \frac{4\pi}{\beta f_0}\left[a^2 + \frac{2a}{\beta f_0} + \frac{2}{(\beta f_0)^2}\right]\exp(-\beta f_0 a)$$

(2)

$$F = -\frac{3N}{2\beta}\ln\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right) + \frac{N}{\beta}\left[\ln\left(\frac{N}{V_{\text{eff}}}\right) - 1\right]$$

$$P = \frac{N}{\beta V_{\text{eff}}}\exp(-\beta f_0 a)$$

【题 2.50】 已知:在 3 维宇宙中有以下熟知的结果:

(1) 在黑体辐射中,能量密度与 T^α 之间的依赖关系是 $\alpha = 4$;

(2) 在固体的 Debye 模型中,低温下比热与 T^β 之间的依赖关系是 $\beta = 3$;

(3) 在单原子理想气体中,定压比热与定容比热之间的比值是 $\gamma = \frac{5}{3}$.

求:s 维宇宙中的 α,β 和 γ.

答:(1) 在 s 维宇宙中,$\alpha = s + 1$.

(2) ① 在高温段,$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = sNk_B$ 与 T 无关;

② 在低温段,$c_V \propto T^s$,$\beta = s$.

(3)

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{s+2}{s}$$

【题 2.51】 已知:巨正则系综的分布函数为 $\frac{1}{Z}\exp[\beta(N\mu - \varepsilon)]$.

求证:粒子数涨落为

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}$$

【题 2.52】 已知:巨正则系综的配分函数为

$$\widetilde{Z} = \sum_N\left(\frac{1}{N!h^{Nr}}\right)\int\exp[\beta(N\mu-\varepsilon)]\mathrm{d}\Gamma$$

求证:能量涨落为

$$\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = -\frac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial\beta} = k_B T^2\left(\frac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial T}\right)_{\frac{\mu}{T},V}$$

【题 2.53】 已知:配分函数 $Z = \int\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon, Z' = \frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta}$.

求证:$\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \langle(\varepsilon-\langle\varepsilon\rangle)^2\rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\left(\frac{Z'}{Z}\right) = -\frac{\mathrm{d}\langle\varepsilon\rangle}{\mathrm{d}\beta}$.

求:理想气体的$\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle$.

答:

$$\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\left(\frac{Z'}{Z}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\left(-\frac{3N}{2\beta}\right) = \frac{3N}{2\beta^2} = \frac{3N}{2}(k_B T)^2$$

【题 2.54】 已知:巨正则系综的配分函数为

$$\widetilde{Z} = \sum_N\left(\frac{1}{N!h^{Nr}}\right)\int\exp[\beta(N\mu-\varepsilon)]\mathrm{d}\Gamma$$

求证:巨正则系综能量的均方涨落为

$$\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = k_B T^2\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} + \langle(\Delta N)^2\rangle\left[\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}\right]^2$$

【题 2.55】 已知:多组元系统的巨配分函数为

$$\widetilde{Z} = \sum\prod\frac{\exp(\beta N_k\mu_k)}{N_k!h^{N_k r_k}}\int\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Gamma = \sum C(\{N_k\})\int\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\Gamma$$

式中 r_k 为第 k 个组元一个分子的自由度数.

求证:热力学基本方程

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \langle X_k\rangle\mathrm{d}x_k + \mu_k\mathrm{d}\langle N_k\rangle$$

式中 X_k 是对应于广义坐标 x_k 的热力学广义力. 重复角标按 Einstein 约定求和.

【题 2.56】 已知:巨配分函数 $\widetilde{Z}$.

求证:恒等式

$$\ln\widetilde{Z} = \langle N\rangle\left(\frac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V} + V\left(\frac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial V}\right)_{T,N}$$

【题 2.57】 已知:在 s 种组元参加的化学反应

$$\nu_1 A_1 + \cdots + \nu_S A_S = \sum_{k=1}^{S}\nu_k A_k = 0$$

中,化学平衡条件是 $\sum_{k=1}^{S}\nu_k\mu_k = 0$; 气体可作为理想气体来处理,其 Helmholtz 自由能满足

$$F(T,V,N_1,\cdots,N_S) = \sum_{k=1}^{S} F_k(T,V,N_k)$$

因而其配分函数满足

$$Z_k(T,V,N_k) = \frac{[Z_k(T,V,N=1)]^{N_k}}{N_k!}$$

求证:(1) $\prod_k (N_k)^{\nu_k} = \prod_k [Z_k(T,V,1)]^{\nu_k}$;

(2) $\prod_k \left(\frac{N_k}{V}\right)^{\nu_k} = \prod_k \left[\frac{Z_k(T,V,1)}{V}\right]^{\nu_k}$.

【题 2.58】 已知:有 N' 个温度为 T 质量为 m 的单原子分子理想气体被吸附在面积为 A 的金属表面上.吸附分子可视作二维理想气体,其分子能量为 $\frac{1}{2m}p^2-\varepsilon_0$,式中 p 是二维动量,ε_0 是吸附在表面上的束缚能.当金属表面与压强为 p 的气体接触时,在温度 T 时吸附的分子与同类的气体分子达到平衡.

求:(1) 吸附分子的化学势 μ';

(2) 单位面积上的吸附分子数 n'.

答:

$$\mu' = -\frac{1}{\beta}\ln\left(\frac{Z_1}{N'}\right) = \frac{1}{\beta}\ln\left[\frac{N'}{A}\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)\exp(-\beta\varepsilon_0)\right]$$

$$n' = \frac{N'}{A} = \beta P\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(\beta\varepsilon_0)$$

【题 2.59】 已知:吸附表面有 N_0 个空位,每个空位可吸附 1 个气体分子,将此表面与化学势为 μ 的单原子分子理想气体接触.设被吸附的分子的能量比自由时多$(-\varepsilon_0)$,覆盖率 ϑ 为已被吸附的分子数与空位总数之比,单原子分子理想气体的化学势是

$$\mu = \frac{1}{\beta}\ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

求:ϑ 与压强 P 的关系.

答:

$$\vartheta = \frac{P}{P+\frac{1}{\beta}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp(-\beta\varepsilon_0)}$$

【题 2.60】 已知:粒子数分别为 N_+ 和 N_- 的两种组元组成的粒子数可变系统,满足条件 $N_+-N_-=\nu=\text{const}$.其巨配分函数为

$$\tilde{Z} = \sum_N \frac{1}{N_+!N_-!}\exp(\beta N_+\mu_+)\exp(\beta N_-\mu_-)\int\exp[-\beta\varepsilon(p,q)]\mathrm{d}p\mathrm{d}q$$

式中 $N=N_++N_-$,p 为广义动量,q 为广义坐标,ε 为系统的 Hamiltonian.系统处于热力学平衡态,粒子间相互作用忽略不计.

求:关系式$\frac{N_+}{N_-}$.

答:设 $I_\nu(x)$ 为 ν 阶虚宗量的第一类 Bessel 函数.有

$$\frac{\langle N_+\rangle}{\langle N_-\rangle}=\frac{I_{\nu-1}(Z)}{I_{\nu+1}(Z)}$$

【题 2.61】 已知:理想气体处于由动活塞所封闭的容器中,活塞外保持等压 P.

求:气体的 Gibbs 自由能和物态方程.

答:用气体的 T-P 配分函数

$$\tilde{Z}(T,P,N)=\frac{1}{V_0}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\left(\frac{1}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}+1}P^{-(N+1)}$$

可得

$$V=\frac{\partial G}{\partial P}=\frac{N+1}{\beta P}$$

当 $N\gg1$ 时,就是理想气体状态方程.



第 3 章　统计系综中的配分函数及其应用

我发现不考虑由质点组成的一个系统，而考虑除运动初始条件外在其他一切方面都相似的大量系统，这样做是十分方便的.我们把注意力放在某一给定时刻处于某一相的这些系统的数目上，而这个相又由给定限度内的诸变量规定.

——J. C. Maxwell:《论 Boltzmann 质点系的能量均分定理》

统计热力学的特点之一是，最初作为数学工具引进的一些量和函数，几乎无例外地都会获得一个基本的物理意义.

这是个数学问题——数学问题总是相同的.不久我们将给出它的普遍解答，从这个普遍解答可以得出，每一个特殊类型的系统所需要的每一特殊分类，都是它的一个特例.

——E. Schrödinger:《统计热力学》

不仅配分函数在统计力学中的地位与波函数在量子力学中的地位相当，而且与围绕波函数建立起来的量子力学中的力学量算符相当，围绕配分函数也可以建立起统计力学中的热力学量算符.这背后的数学逻辑，乃是量子力学力学量与波函数之间的线性相关和统计力学热力学量与配分函数之间的线性相关，更甚至于是量子力学 Schrödinger 方程、Klein-Gordon 方程、Dirac 方程与波函数之间的线性相关性和统计力学 Liouville 方程与"系综数密度"ρ（它与配分函数 Z 有关）之间的线性相关性.

由统计力学热力学量的算符表示，可以不费吹灰之力地导出这些热力学量算符之间关系的"Piosson 括号"形式，而且可以不留悬念地证明这些热力学量算符之间关系的"Piosson 括号"与热力学中"Piosson 括号"完全一致，从而再次诠释了统计力学的热力学本质.

热力学量算符之间关系的"Piosson 括号"，显示了两个热力学量算符之间的"不可对易性"，这也与量子力学中力学量算符之间的"不可对易性"相仿.实际上，这种"不可对易性"正是"场论"乃至"系综理论"的特征之一.众所周知，当对某个力学量进行平面波的"Fourier 变换"展开时，都会呈现类似于"Heisenberg 测不准关系"的"不可对易性"，不独量子力学是如此."平面波的 Fourier 展开"就是"场论".正因为存在这种"不可对易性"，所以"只有系综理论的统计力学才算是真正的统计力学"，

而一些“老式的”、“Lagrange 描述”的统计力学在逻辑上都是不自洽的. 也正因为如此,“系综诠释”的量子力学才有其合理性,如 Einstein 所言.

此外,统计力学热力学量算符与配分函数之间的关系,又如分析力学中 Lagrange 算符与 Lagrangian 之间的关系. 在连续体系的分析力学中,动能密度是很容易写出来的,不容易写出来的是其势能密度. 与此相仿,在系综理论的统计力学中,对应于理想气体部分的配分函数是很容易写出来的(简而言之,最基本的只有“l 次 s 维一般气体”的配分函数和“相对论理想气体”的配分函数这两种形式),不容易写出来的是对应于“非理想气体”部分的配分函数. 统计力学发展到近代,有一多半任务是在研究对应于“非理想气体”的那部分配分函数如何写. 总有一天,统计力学教科书会写成像经典力学教科书那样,一上来就能罗列出各种各样的配分函数,以对应于各式各样的气体.

在计算配分函数之前,首先要明确统计力学只对气体分子(“系统”)有效:对真正的气体分子它当然是有效的,但对“非气体”的“凝聚态”则要先进行一步“分立化”的操作. 分立化操作的目的,是为了能够有效地利用统计力学方法. 这种“分立化”的操作,已有量子力学作为榜样,可以直接拿过来用. 而对于所谓“量子场论”,则要进行所谓“二次量子化”处理. 在统计力学中,对“光”的处理、对“顺磁物质”的处理,对“谐振”和“固体”的处理等等,都进行了这种“分立化”的操作. 如果没有这种“分立化”的操作,统计力学将止步于气体分子,而气体分子的统计力学则是毫无新意的老生常谈.

至于这种“分立化”的操作是否符合电子显微镜下的实际观测,则是问题之外一个哲理性和思辨性很强的课题,另当别论. 而至于这种“分立化”的操作的数值正确性,则可以由模型的精确度(例如对“固体”的“分立化”的操作就有个选择“谐振子”模型还是选择弹性力学模型的问题)和实验数据的误差来保证.

求配分函数,从数学角度来看,无非是算出“态密度”$D(\varepsilon)$的“Laplace 变换”(对 Bose 统计和 Fermi 统计而言是算出“统计密度”$\tilde{D}(\varepsilon)$的“Laplace 变换”然后求和). 一般来说,在教科书中作为演示所涉及的“态密度”(或“统计密度”)都不是很复杂的. 对于 Boltzmann 统计中无“显关联”的、具体到例如转动或振动问题(这些都是“非相对论”的)的配分函数,对于一些传统的 Bose 统计和 Fermi 统计中的问题,都可以按这一原则进行计算.

真正复杂的是“Hamiltonian”ε 中存在系统之间“显关联”的问题,亦即“真实气体”的问题.“Hamiltonian”ε 中的“外场势”可以通过“化动量正则变换”(或“化动能正则变换”)“化为乌有”,但系统之间的“显关联”势能是无论如何也不可能化为乌有的. 在系统之间存在“显关联”的问题中,方便的办法是将系统之间的“显关联”势能 U 分离出来,关于 U 的配分函数 Z^U(在有些统计力学教科书上是用其他符号表示的)常被称为“位形积分”. 由于在计算热力学量时要应用“归一化”条件而使不含“显

关联"势能 U 的那部分 Hamiltonian 的"Laplace 变换"不必显现("同时出现在分子和分母上而被消去"),因此计算"真实气体"状态方程的真正难点就在于算出"位形积分".

算出"位形积分"的主要方法有:J. E. Mayer(1904~1983)和 M. G. Mayer(1906~1972)夫妇等人创立的"分子集团展开方法",E. Fermi 引入、黄克逊和杨振宁发展起来的"赝势法",以及"量子场论"方法.本书介绍了"分子集团展开方法"(有点类似于"Taylor 级数展开"),因为这种方法比较经典,不用涉及目前为止仍受"诠释"问题困扰的量子力学(在正统量子力学中,连波函数是描述粒子的还是描述系综的都搞不清楚).

J. E. Mayer 是著名化学家,其夫人 M. G. Mayer 倒是著名的物理学家.杨振宁在一篇题名为"Joseph Mayer 与统计力学"的文章中提到了 Mayer 夫妇在统计力学方面尤其是在"真实气体"方面和"相变理论"方面所作的贡献."真实气体"和"相变理论"是近代统计力学的两个重要研究方向. J. E. Mayer 和 M. G. Mayer 的《Statistical Mechanics》2nd ed. ,Wiley,1946;中译本《统计力学》,高等教育出版社,1957)是一本优秀的统计力学参考书,其中有不少有用的资料.

由统计力学的配分函数,可以很方便地对应至"量子场论"的"Feynman 振幅".黄克逊在《Fundamental Forces of Nature: The Story of Gauge Fields》(中译本《大自然的基本力:规范场的故事》,上海世纪出版集团,2009)一书中说,当"量子场论"中的时间"成了虚数"时,具体来说当 $t = \mathrm{i}\beta\hbar$ 时,"Feynman 振幅"就"映入了统计力学的配分函数".

3.1 统计力学中的算符

3.1.1 热力学中的 Poisson 括号

在热力学(参阅沈惠川,《经典力学题谱》,中国科学技术大学出版社,2008)中的"Poisson 括号"为

$$\begin{cases} [V,P]_{V,P} = 1 \\ [S,T]_{V,P} = 1 \\ [n_i,\mu_j]_{V,P} = \delta_{ij} \\ [n_i,\mu_j]_{S,T} = \delta_{ij} \end{cases} \tag{3.1}$$

另外,对广义力 X 和广义坐标 x 来说,其"Poisson 括号"是

$$[S,T]_{x,X} = 1 \tag{3.2}$$

由于诸热力学量之间满足正则方程：

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}S}=-\dfrac{\partial T}{\partial V}\\[2ex]\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}S}=\dfrac{\partial T}{\partial P}\end{cases}\qquad\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}S}=-\dfrac{\partial T}{\partial \mu_i}\\[2ex]\dfrac{\mathrm{d}\mu_i}{\mathrm{d}S}=\dfrac{\partial T}{\partial n_i}\end{cases}\tag{3.3}$$

因而可以有结论："热力学 Poisson 括号"中的每一对热力学量是"正则共轭"的.但是，每一对"正则共轭"的热力学量的乘积，其量纲都是能量量纲，它与经典力学或量子力学中每对共轭正则变量的乘积其量纲都是作用量量纲(或角动量量纲)完全不同.

在与巨正则系综对应的"开系"热力学中，(3.1)式和(3.3)式中的 n_i 应被换成 N_i 或 $\langle N_i\rangle$.

3.1.2　统计力学中的算符

1. 配分函数或巨配分函数与热力学量的统计表达式之间的关系

在第1章中，根据巨正则系综配分函数 $\tilde{Z}$ 与热力学量的统计表达式之间的关系，有

$$\begin{cases}\langle N_i\rangle=\dfrac{1}{\mu_i}\dfrac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\beta}+\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\mu_i}\\[2ex]E=\langle\varepsilon\rangle=-\dfrac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\beta}\\[2ex]S=k_{\mathrm{B}}\left(\ln\tilde{Z}-2\beta\dfrac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\beta}-\sum\limits_i\mu_i\dfrac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\mu_i}\right)\end{cases}\tag{3.4}$$

和

$$J=-\frac{\ln\tilde{Z}}{\beta}\tag{3.5}$$

以及

$$\begin{cases}F=-\dfrac{\ln\tilde{Z}}{\beta}-\dfrac{1}{\beta}\sum\limits_i\dfrac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\ln\alpha_i}\\[2ex]G=-\dfrac{1}{\beta}\left[\ln\tilde{Z}+\sum\limits_k\left(\dfrac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\ln x_k}\right)_{\beta,\alpha_i}+\sum\limits_i\left(\dfrac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\ln\alpha_i}\right)_{\beta,x_k}\right]\\[2ex]H=-\dfrac{1}{\beta}\left[\left(\dfrac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\ln\beta}\right)_{x_k}+\sum\limits_k\left(\dfrac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\ln x_k}\right)_{\beta}\right]\\[2ex]Y_k=\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial x_k}\end{cases}\tag{3.6}$$

式中(E,F,G,H)分别为系综的内能、Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能和焓，

(N_i, Y_k, J)分别为系综的组元 i 的粒子数、广义力(k 分量)和热力学巨势,(S, β, x_k, μ_i)分别为系综的熵、$\beta=\frac{1}{k_B T}$(T 为温度)、广义坐标(k 分量)和 μ_i 为组元 i 的化学势$\left(\mu_i=-\frac{\alpha_i}{\beta}\right)$.注意:统计力学中的广义力 Y_k 与热力学中的广义力 X_k 之间正好相差一个负号.

正则系综配分函数 Z 与热力学量的统计表达式之间的关系,同以上(3.4)式和(3.6)式差不多:只要将其中的巨正则系综配分函数 $\tilde{Z}$ 换成正则系综配分函数 Z 并略去对 $\alpha_i=-\beta\mu_i$ 的偏导数项即可.即

$$\begin{cases} E=-\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ F=-\dfrac{\ln Z}{\beta} \\ G=-\dfrac{1}{\beta}\left[\ln Z-\sum_k\left(\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \ln x_k}\right)_\beta\right] \\ H=-\dfrac{1}{\beta}\left[\left(\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \ln \beta}\right)_{x_k}-\sum_k\left(\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \ln x_k}\right)_\beta\right] \end{cases} \tag{3.7}$$

和

$$\begin{cases} S=k_B\left[\ln Z-\beta\left(\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)\right] \\ Y_k=\dfrac{1}{\beta}\left(\dfrac{\partial \ln Z}{\partial x_k}\right) \end{cases} \tag{3.8}$$

2. 热力学量的算符

将正则系综配分函数 Z 的对数 $\ln Z$ 视为类似于量子力学波函数 ψ 一样的物理量,则可定义正则系综中的热力学量的算符为

$$\begin{cases} \hat{E}=-\dfrac{\partial}{\partial \beta} \\ \hat{F}=-\dfrac{1}{\beta} \\ \hat{G}=-\dfrac{1}{\beta}\left[1-\sum_k x_k\left(\dfrac{\partial}{\partial x_k}\right)_\beta\right] \\ \hat{H}=-\dfrac{1}{\beta}\left[\beta\left(\dfrac{\partial}{\partial \beta}\right)_{x_k}-\sum_k x_k\left(\dfrac{\partial}{\partial x_k}\right)_\beta\right] \\ \hat{S}=k_B\left[1-\beta\left(\dfrac{\partial}{\partial \beta}\right)\right] \\ \hat{Y}_k=\dfrac{1}{\beta}\left(\dfrac{\partial}{\partial x_k}\right) \end{cases} \tag{3.9}$$

同样,巨正则系综的巨配分函数 $\tilde{Z}$ 的对数 $\ln \tilde{Z}$ 视为类似于量子力学波函数 ψ

一样的物理量,则可定义正则系综中的热力学量的算符为

$$
\begin{cases}
\langle \hat{N}_i \rangle = \dfrac{1}{\mu_i}\dfrac{\partial}{\partial \beta} + \dfrac{1}{\beta}\left(\dfrac{\partial}{\partial \mu_i}\right)_\beta \\
\hat{E} = -\dfrac{\partial}{\partial \beta} \\
\hat{F} = -\dfrac{1}{\beta} + \dfrac{\partial}{\partial \beta} + \dfrac{1}{\beta}\sum_i \mu_i \left(\dfrac{\partial}{\partial \mu_i}\right)_\beta \\
\hat{G} = -\dfrac{1}{\beta}\left[1 - \beta\dfrac{\partial}{\partial \beta} - \sum_k x_k \left(\dfrac{\partial}{\partial x_k}\right)_{\beta,\mu_i} - \sum_i \mu_i \left(\dfrac{\partial}{\partial \mu_i}\right)_{\beta, x_k}\right] \\
\hat{H} = -\dfrac{1}{\beta}\left[\beta\left(\dfrac{\partial}{\partial \beta}\right)_{x_k} - \sum_k x_k \left(\dfrac{\partial}{\partial x_k}\right)_\beta\right] \\
\hat{J} = -\dfrac{1}{\beta} \\
\hat{S} = k_B\left[1 - 2\beta\dfrac{\partial}{\partial \beta} - \sum_i \mu_i \left(\dfrac{\partial}{\partial \mu_i}\right)_\beta\right] \\
\hat{Y}_k = \dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial}{\partial x_k}
\end{cases}
\tag{3.10}
$$

3．热力学量算符之间的不可对易关系

(1) 无论是在正则系综中还是在巨正则系综中,关于广义坐标 $\hat{x}_l$ 算符和广义力 $\hat{Y}_k$ 算符之间的 Poisson 括号,都有

$$[\hat{Y}_k, \hat{x}_l] = \frac{1}{\beta}x_l\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{1}{\beta}\delta_{kl} - \frac{1}{\beta}x_l\frac{\partial}{\partial x_k} = \frac{1}{\beta}\delta_{kl} \tag{3.11}$$

(2) 在正则系综中,关于熵 $\hat{S}$ 算符和温度 $\hat{T}$ 算符之间的 Poisson 括号,有

$$
\begin{aligned}
[\hat{S}, \hat{T}] &= k_B\left(T - \beta T\frac{\partial}{\partial \beta} - \beta\frac{\partial T}{\partial \beta}\right) - \frac{1}{\beta}\left(1 - \beta\frac{\partial}{\partial \beta}\right) \\
&= \frac{1}{\beta}
\end{aligned}
\tag{3.12}
$$

其中,因为 $\beta = \dfrac{1}{k_B T}$,所以

$$\frac{\partial T}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B}\frac{1}{\beta^2} \tag{3.13}$$

(3) 在巨正则系综中,关于熵 $\hat{S}$ 算符和温度 $\hat{T}$ 算符之间的 Poisson 括号,有

$$
\begin{aligned}
[\hat{S}, \hat{T}] = {} & k_B\left(T - 2\beta T\frac{\partial}{\partial \beta} - 2\beta\frac{\partial T}{\partial \beta} - \sum_i \mu_i T\frac{\partial}{\partial \mu_i} - \sum_i \mu_i \frac{\partial T}{\partial \mu_i}\right) \\
& - \frac{1}{\beta}\left(1 - 2\beta\frac{\partial}{\partial \beta} - \sum_i \mu_i \frac{\partial}{\partial \mu_i}\right) = \frac{1}{\beta}
\end{aligned}
\tag{3.14}
$$

其中,因为 $\beta = \dfrac{1}{k_B T}$,所以

$$k_B\sum_i \mu_i \frac{\partial T}{\partial \mu_i} = \sum_i \mu_i \frac{\partial\left(\frac{1}{\beta}\right)}{\partial \mu_i} = \frac{1}{\beta} \tag{3.15}$$

(4) 在巨正则系综中,关于平均粒子数$\langle \hat{N}_i \rangle$算符和化学势 $\hat{\mu}_j$ 算符之间的 Poisson 括号,有

$$\begin{aligned}[\langle \hat{N}_i \rangle, \hat{\mu}_j] &= \frac{1}{\mu_i}\mu_j \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{1}{\beta}\delta_{ij} + \frac{1}{\beta}\mu_j \frac{\partial}{\partial \mu_i} - \left(\frac{1}{\mu_i}\mu_j \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{1}{\beta}\mu_j \frac{\partial}{\partial \mu_i}\right) \\ &= \frac{1}{\beta}\delta_{ij}\end{aligned} \tag{3.16}$$

于是,热力学量算符之间的不可对易关系可归纳为

$$\begin{cases}[\hat{Y}_k, \hat{x}_l] = \frac{1}{\beta}\delta_{kl} \\ [\hat{S}, \hat{T}] = \frac{1}{\beta} \\ [\langle \hat{N}_i \rangle, \hat{\mu}_j] = \frac{1}{\beta}\delta_{ij}\end{cases} \tag{3.17}$$

式中的广义坐标 $\hat{x}_l$ 算符和广义力 $\hat{Y}_k$ 算符若改用容积 $\hat{V}$ 算符和压强 $\hat{P}$ 算符表示,又有

$$[\hat{P}, \hat{V}] = -\frac{1}{\beta} \tag{3.18}$$

4. 统计力学中的 Poisson 括号

根据(3.17)式或(3.18)式,统计力学中的 Poisson 括号是

$$\begin{cases}[\hat{P}, \hat{V}]_{\hat{P},\hat{V}} = 1 \\ [\hat{T}, \hat{S}]_{\hat{P},\hat{V}} = 1 \\ [\langle \hat{N}_i \rangle, \hat{\mu}_j]_{\hat{P},\hat{V}} = -\delta_{ij} \\ [\langle \hat{N}_i \rangle, \hat{\mu}_j]_{\hat{T},\hat{S}} = -\delta_{ij}\end{cases} \tag{3.19}$$

以及

$$[\hat{T}, \hat{S}]_{\hat{Y}_k, \hat{x}_l} = -\delta_{kl} \tag{3.20}$$

将(3.19)式、(3.20)式与(3.1)式、(3.2)式作一比较,可以发现二者完全相同.在对二者进行比较之前,必须注意广义力在统计力学中和在热力学中的区别:$Y_i = -X_i$,而压强 P 是热力学中的广义力 X_i.

3.1.3 有关统计力学中的算符的讨论

(1) 统计力学中的算符是对正则系综配分函数 Z 的对数 $\ln Z$ 或巨正则系综的巨配分函数 $\tilde{Z}$ 的对数 $\ln \tilde{Z}$ 进行某种数学运算的符号.仿照量子力学中的记号,可以在代表热力学量的文字上加上"∧"号以表示该热力学量的算符.

(2) 很显然，只有当热力学量是正则系综配分函数 Z 的对数 $\ln Z$ 或巨正则系综的巨配分函数 $\tilde{Z}$ 的对数 $\ln \tilde{Z}$ 的线性函数时，才能有"统计力学中的算符". 由此可以看出，$\ln Z$ 或 $\ln \tilde{Z}$ 相当于量子力学中的波函数.

(3) 在正则系综中，最主要的统计力学算符是($\hat{E}$, $\hat{Y}_k$, $\hat{S}$)；而在巨正则系综中，最主要的统计力学算符是($\langle \hat{N}_i \rangle$, $\hat{E}$, $\hat{Y}_k$, $\hat{S}$)，其余的统计力学算符都可以由这些算符和热力学第一定律推算出来.

(4) 在正则系综中，比较特殊的统计力学算符是 $\hat{F} = -\frac{1}{\beta}$；而在巨正则系综中，比较特殊的统计力学算符是 $\hat{J} = -\frac{1}{\beta}$. 这种比较特殊的统计力学算符，实际上相当于一个"热力学系统"的 Hamiltonian. 例如，由 $F = -\frac{\ln Z}{\beta}$，立即得到 $Z = \exp(-\beta F)$. 又如，由 $J = -\frac{\ln \tilde{Z}}{\beta}$，立即得到 $\tilde{Z} = \exp(-\beta J)$. 所以，在正则系综中 $\hat{F}$ 是"热力学闭系"的"Hamiltonian 算符"，而在巨正则系综中，$\hat{J}$ 是"热力学开系"的"Hamiltonian 算符".

(5) 在统计力学中，共轭热力学量之间的"不可对易性"是以$\frac{1}{\beta} = k_B T$ 为标志的；换言之，这种"不可对易性"是与温度有关的(与 Kelvin 温度成正比)，此点同量子力学中共轭力学量之间的"不可对易性"以常数$\frac{\hbar}{2}$为标志完全不同.

(6) 由于广义力在统计力学中和在热力学中的区别：$Y_i = -X_i$，而压强 P 是热力学中的广义力 X_i，因而统计力学中和热力学中的 Poisson 括号是完全相当和一致的.

3.2　正则系综的配分函数与 Laplace 变换

由于"正则系综"是系综理论中最主要、最重要的系综，而 Bose 分布和 Fermi 分布的"巨正则系综"可以被化为正则系综"状态和"的形式，因而关于正则系综的配分函数的计算显得格外令人关注. 因为关于正则系综的配分函数的计算实际上就是态密度 $D(\varepsilon)$的"Laplace 变换"，所以态密度 $D(\varepsilon)$的"Laplace 变换"即为以此态密度为特征的物理状态的"系综统计".

值得注意的是，由于通常的"Laplace 变换"是以积分形式展示在世人面前的，因而将"系综统计"写成"积分的"形式而不是"求和的"形式确系至关重要. 换言之，对

“微状态数”在“统计权重”条件下进行积分是使用“Laplace 变换”方法的必要条件.

3.2.1 正则系综的配分函数 Z

正则系综的配分函数 Z 等于

$$Z = \frac{1}{N!}(Z_1)^N = \left(\frac{e}{N}Z_1\right)^N = \left[\frac{e}{N}\int_0^\infty \exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon\right]^N \tag{3.21}$$

式中一个“系统”的配分函数 Z_1 等于

$$Z_1 = \int_0^\infty \exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon \tag{3.22}$$

R. K. Pathria 注意到:当 $\beta>0$ 时,配分函数 Z_1 正好就是态密度 $D(\varepsilon)$的 Laplace 变换.(R. K. Pathria.《Statistical Mechanics》,2nd ed., Elsevier(Singapore)Pte. Ltd.,2003,p56;中译本《统计力学》,湛垦华、方锦清译,高等教育出版社,1985,p88)因而,“态密度”$D(\varepsilon)$可以被写成“配分函数”Z_1 的“逆 Laplace 变换”:

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} \exp(\beta\varepsilon)Z_1(\beta)d\beta \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(\beta' + i\beta'')Z_1(\beta' + i\beta'')d\beta'' \end{aligned} \tag{3.23}$$

式中 $\beta=\beta'+i\beta''$是复变量($\mathrm{Re}\beta=\beta'$,$\mathrm{Im}\beta=\beta''$;在统计力学中 β 只是实数).积分路径沿平行于虚轴的右边进行,即沿着直线 $\mathrm{Re}\beta=\beta'>0$ 进行.

3.2.2 Laplace 变换的定义和性质

1. Laplace 变换的定义

(1) 设函数 $D(\varepsilon)$在$[0,\infty)$上有定义,$D(\varepsilon)$是实变量 ε 的实值函数或复值函数,则

$$Z_1(\beta) = \int_0^\infty \exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon \tag{3.24}$$

是函数 $D(\varepsilon)$的“单边”Laplace 变换.记作

$$Z_1(\beta) = \mathrm{L}[D(\varepsilon)] \tag{3.25}$$

式中 $Z_1(\beta)$被称为函数 $D(\varepsilon)$的“像”(或“像函数”),函数 $D(\varepsilon)$被称为 $Z_1(\beta)$的“像原函数”.

(2) “逆 Laplace 变换”可记为

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \mathrm{L}^{-1}[Z_1(\beta)] \\ &= \frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} Z_1(\beta)\exp(\beta\varepsilon)d\beta \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} Z_1(\beta' + i\beta'')\exp[(\beta' + i\beta'')\varepsilon]d\beta'' \tag{3.26}$$

只要积分收敛,积分路径是可以任意选择的.

(3) 设函数 $D(\varepsilon)$在$(-\infty, +\infty)$上有定义,$D(\varepsilon)$是实变量 ε 的实值函数或复值函数,则

$$Z_1(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon \tag{3.27}$$

是函数 $D(\varepsilon)$的"双边"Laplace 变换.

【例 3.1】 $L[1] = \int_0^\infty \exp(-\beta\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{\beta}$

【例 3.2】 $L[\varepsilon] = \int_0^\infty \varepsilon\exp(-\beta\varepsilon)d\varepsilon = -\frac{1}{\beta^2}[\exp(-\beta\varepsilon)]_0^\infty = \frac{1}{\beta^2}$

【例 3.3】 已知:a 为复常数.

求:$L[\exp(a\varepsilon)]$.

解:

$$L[\exp(a\varepsilon)] = \int_0^\infty \exp(a\varepsilon)\exp(-\beta\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^\infty \exp[-(\beta - a)\varepsilon]d\varepsilon$$

$$= \frac{1}{\beta - a} \quad (\mathrm{Re}\beta > \mathrm{Re}\, a)$$

【例 3.4】 已知:a 为复常数.

求:(1) $L[\cos(a\varepsilon)]$和 $L[\sin(a\varepsilon)]$;

(2) $L[\delta(\varepsilon)]$.

解:(1)

$$L[\cos(a\varepsilon)] = \int_0^\infty \cos(a\varepsilon)\exp(-\beta\varepsilon)d\varepsilon$$

$$= \left[\frac{a\sin(a\varepsilon) - \beta\cos(a\varepsilon)}{\beta^2 + a^2}\exp(-\beta\varepsilon)\right]_0^\infty = \frac{\beta}{\beta^2 + a^2}$$

同理

$$L[\sin(a\varepsilon)] = \frac{a}{\beta^2 + a^2}$$

(2) 因为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = f(0)$$

因此

$$L[\delta(\varepsilon)] = \int_0^\infty \delta(\varepsilon)\exp(-\beta\varepsilon)d\varepsilon = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\varepsilon)\exp(-\beta\varepsilon)d\varepsilon = 1$$

2. Laplace 变换的性质

(1) 线性性质

$$\mathrm{L}[aD_1(\varepsilon)+bD_2(\varepsilon)] = a\mathrm{L}[D_1(\varepsilon)] + b\mathrm{L}[D_2(\varepsilon)] \tag{3.28}$$

式中(a,b)为常数.

(2) 相似性质

$$\mathrm{L}[D(a\varepsilon)] = \frac{1}{a}Z_1\left(\frac{\beta}{a}\right) \tag{3.29}$$

式中 $a>0$.

(3) 位移性质

$$\mathrm{L}[\exp(a\varepsilon)D(\varepsilon)] = Z_1(\beta - a) \tag{3.30}$$

式中 a 为复数.

(4) Heavisisde 位移性质

$$\mathrm{L}[D(\varepsilon - a)H(\varepsilon - a)] = Z_1(\beta)\exp(-\beta a) \tag{3.31}$$

式中

$$H(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & (\varepsilon < 0) \\ 1 & (\varepsilon > 0) \end{cases} \tag{3.32}$$

为“Heavisisde 阶跃函数”.

【例 3.5】 已知:$\mathrm{L}[\cos(a\varepsilon)] = \dfrac{\beta}{\beta^2 + a^2}$.

求:$\mathrm{L}[\exp(-b\varepsilon)\cos(a\varepsilon)]$.

解:

$$\mathrm{L}[\exp(-b\varepsilon)\cos(a\varepsilon)] = \frac{\beta + b}{(\beta + b)^2 + a^2}$$

(5) 延迟性质

设 $\varepsilon<0$ 时 $D(\varepsilon)=0$,则对任一实数 $\varepsilon_0>0$,恒有

$$\mathrm{L}[D(\varepsilon - \varepsilon_0)] = \exp(-\beta\varepsilon_0)Z_1(\beta) \tag{3.33}$$

或

$$\mathrm{L}^{-1}[\exp(-\beta\varepsilon)Z_1(\beta)] = D(\varepsilon - \varepsilon_0) \tag{3.34}$$

(6) 源微分性质

$$\mathrm{L}[D'(\varepsilon)] = \beta Z_1(\beta) - D(0) \tag{3.35}$$

或一般地有

$$\begin{aligned}\mathrm{L}[D^{(n)}(\varepsilon)] &= \beta^n Z_1(\beta) - \beta^{n-1}D(0) - \beta^{n-2}D'(0) - \cdots - D^{(n-1)}(0) \\ &= \beta^n Z_1(\beta) - \sum_{i=1}^{n}\beta^{n-i}D^{(i-1)}(0) \quad (n = 2,3,\cdots)\end{aligned} \tag{3.36}$$

特别是,当 $D(0) = D'(0) = \cdots = D^{(n-1)}(0) = 0$ 时有

$$\mathrm{L}[D^{(n)}(\varepsilon)] = \beta^n Z_1(\beta) \tag{3.37}$$

(7) 源积分性质

$$\mathrm{L}\left[\int_0^{\varepsilon} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right] = \frac{1}{\beta} Z_1(\beta) \tag{3.38}$$

或一般地有

$$\mathrm{L}\Big[\underbrace{\int_0^{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon\cdots\int_0^{\varepsilon} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}_{n次}\Big] = \frac{1}{\beta^n} Z_1(\beta) \quad (n = 2,3,\cdots) \tag{3.39}$$

(8) 像微分性质

$$\mathrm{L}[\varepsilon D(\varepsilon)] = -Z'_1(\beta) \tag{3.40}$$

或一般地有

$$\mathrm{L}[\varepsilon^n D(\varepsilon)] = (-1)^n Z_1^{(n)}(\beta) \tag{3.41}$$

【例 3.6】 已知：$\mathrm{L}[\exp(a\varepsilon)] = \frac{1}{\beta - a}$.

求：$\mathrm{L}[\varepsilon^n \exp(a\varepsilon)]$.

解：$\mathrm{L}[\varepsilon^n \exp(a\varepsilon)] = (-1)^n \left(\frac{1}{\beta - a}\right)^{(n)} = \frac{n!}{(\beta - a)^{n+1}}$　(n 为正整数)

(9) 像积分性质

$$\mathrm{L}\left[\frac{D(\varepsilon)}{\varepsilon}\right] = \int_{\beta}^{\infty} Z_1(\beta)\mathrm{d}\beta \tag{3.42}$$

或一般地有

$$\mathrm{L}\left[\frac{D(\varepsilon)}{\varepsilon^n}\right] = \underbrace{\int\cdots\int_{\beta}^{\infty} Z_1(\beta)\mathrm{d}\beta}_{n次} \tag{3.43}$$

【例 3.7】 已知：$\mathrm{L}[\sin\varepsilon] = \frac{1}{\beta^2 + 1}$.

求：$\mathrm{L}\left[\frac{\sin\varepsilon}{\varepsilon}\right]$.

解：$\mathrm{L}\left[\frac{\sin\varepsilon}{\varepsilon}\right] = \int_{\beta}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\beta}{1 + \beta^2} = \arctan\frac{1}{\beta}$

(10) 初值定理

若 $\lim\limits_{\beta\to\infty}\beta Z_1(\beta)$ 存在，则

$$D(0) = \lim_{\beta\to\infty}\beta Z_1(\beta) \tag{3.44}$$

(11) 终值定理

若$\lim\limits_{\varepsilon\to+\infty}D(\varepsilon)$存在,则

$$D(+\infty)=\lim_{\beta\to 0}\beta Z_1(\beta) \tag{3.45}$$

(12) 周期为 $\tilde{\varepsilon}$ 之 $D(\varepsilon)$的像

$$\mathrm{L}[D(\varepsilon)]=\frac{1}{1-\exp(-\beta\tilde{\varepsilon})}\int_0^{\tilde{\varepsilon}}D(\varepsilon)\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{3.46}$$

(13) 乘积性质

若

$$\begin{cases}\mathrm{L}[{}^1D(\varepsilon)]={}^1Z(\beta)\\ \mathrm{L}[{}^2D(\varepsilon)]={}^2Z(\beta)\end{cases} \tag{3.47}$$

则

$$\mathrm{L}[{}^1D(\varepsilon)\cdot{}^2D(\varepsilon)]=\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{\beta'-\mathrm{i}\infty}^{\beta'+\mathrm{i}\infty}{}^1Z(x)\cdot{}^2Z(\beta-x)\mathrm{d}x \tag{3.48}$$

(14) 卷积性质

若

$$\begin{cases}\mathrm{L}[{}^1D(\varepsilon)]={}^1Z(\beta)\\ \mathrm{L}[{}^2D(\varepsilon)]={}^2Z(\beta)\end{cases}$$

则

$$\begin{aligned}{}^1Z(\beta)\cdot{}^2Z(\beta)&=\mathrm{L}[{}^1D(\varepsilon)]\cdot\mathrm{L}[{}^2D(\varepsilon)]=\mathrm{L}\left[\int_0^{\varepsilon}{}^1D(\varepsilon-\varepsilon')\cdot{}^2D(\varepsilon')\mathrm{d}\varepsilon'\right]\\&=\mathrm{L}\left[\int_0^{\varepsilon}{}^1D(\varepsilon')\cdot{}^2D(\varepsilon-\varepsilon')\mathrm{d}\varepsilon'\right]=\mathrm{L}[{}^1D(\varepsilon)*{}^2D(\varepsilon)]\end{aligned} \tag{3.49}$$

应用以上这些 Laplace 变换的性质,对计算正则系综的配分函数 Z 是十分有益的.

附录 B 中表 B.1 是一些具体的 Laplace 变换,其中有些是常用的.

3.2.3 "逆 Laplace 变换"的应用

由(3.23)式

$$\begin{aligned}D(\varepsilon)&=\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{\beta'-\mathrm{i}\infty}^{\beta'+\mathrm{i}\infty}Z_1(\beta)\exp(\beta\varepsilon)\mathrm{d}\beta\\&=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}Z_1(\beta'+\mathrm{i}\beta'')\exp[(\beta'+\mathrm{i}\beta'')\varepsilon]\mathrm{d}\beta''\end{aligned}$$

所定义的"逆 Laplace 变换",可以根据"配分函数"$Z_1(\beta)$求得系综的"态密度"$D(\varepsilon)$.应用这种方法,可以很方便地从"正则系综"的配分函数 Z 求得"微正则系综"

的配分函数 $D(\varepsilon)$. 在 R. K. Pathria 的《Statistical Mechanics》(Pergamon, 1977)一书中,起码有这方面的两个实例.

1. 根据经典"单原子分子"理想气体的"配分函数"

$$Z = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

可算得其系综"态密度"为

$$D(\varepsilon) = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \cdot \frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty}\beta^{-\frac{3N}{2}}\exp(\beta\varepsilon)d\beta$$

$$= \begin{cases} \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \cdot \dfrac{\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!} \\ 0 \end{cases} \tag{3.50}$$

(3.50)式确为理想气体"态密度"的正确表达式,其中第一个结果对应于 $\varepsilon \geqslant 0$,第二个结果对应于 $\varepsilon < 0$.

【例 3.8】 已知:理想气体中只有一种分子,且其内部自由度可忽略不计,其分子平动配分函数为

$$Z(\beta) = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

求:态密度 $D(\varepsilon)$.

解:由

$$Z(\beta) = \int_0^\infty \exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon$$

可得

$$D(\varepsilon) = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \frac{1}{2\pi i}\int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty}\beta^{-\frac{3N}{2}}\exp(\beta\varepsilon)d\beta \quad (\beta > 0)$$

其中的积分必须分3种情况,用复变函数知识来讨论:

(1) 若 $\varepsilon<0$,则在以 β 为圆心,以 X 为半径的半圆形积分路径上的积分为零(因积分回路内无奇点).在这种情况下,

$$D(\varepsilon) = 0 \quad (\varepsilon < 0)$$

(2) 若 $\varepsilon>0$, N 为偶数时,积分回路中包含极点 $\beta=0$,则根据复变函数理论中的留数定理可得

$$D(\varepsilon) = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \cdot \left[\frac{\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}\right] \quad (\varepsilon > 0, N\text{ 为偶数})$$

(3) 若 $\varepsilon>0$, N 为奇数时, $\beta=0$ 为一阶支点,则用分部积分方法,连续降阶后得到

$$D(\varepsilon) = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \cdot \left[\int_C \beta^{-\frac{3N}{2}}\exp(\beta\varepsilon)d\beta\right]$$

$$= \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \cdot \left[\frac{\varepsilon^{\frac{3N-1}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(\frac{3N}{2}-2\right)\cdots\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}}\frac{1}{2\pi i}\int_C \beta^{-\frac{1}{2}}\exp(\beta\varepsilon)\mathrm{d}\beta\right]$$

$$= \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \cdot \left[\frac{\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)\left(\frac{3N}{2}-2\right)\cdots\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\pi}}\right] \quad (\varepsilon > 0, N \text{ 为奇数})$$

值得注意的是,(2)和(3)的结果是一样的.

2. 根据经典"谐振子"(经典振动)系综的"配分函数"(参阅表 3.2)

$$Z = \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right)^N$$

可算得其系综"态密度"为

$$D(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^N \cdot \frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} \beta^{-N}\exp(\beta\varepsilon)\mathrm{d}\beta$$

$$= \begin{cases}\left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^N \cdot \frac{\varepsilon^{N-1}}{(N-1)!} \\ 0\end{cases} \tag{3.51}$$

(3.51)式确为"谐振子""态密度"的正确表达式,其中第一个结果对应于 $\varepsilon \geqslant 0$,第二个结果对应于 $\varepsilon < 0$.

仿照 R. K. Pathria,根据"逆 Laplace 变换"和久保亮五(《Statistical Mechanics》,Interscience Publishers,1965)的数学公式

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty}\frac{\exp(\beta x)}{\beta^{j+1}}\mathrm{d}\beta = \begin{cases}\frac{x^j}{j!} & (x \geqslant 0) \\ 0 & (x < 0)\end{cases} \tag{3.52}$$

可以算出其他类型的"微正则系综"的"配分函数"$D(\varepsilon)$,例如:

3. 根据理想"光子气体"($\varepsilon = cp$)系综的"配分函数"

$$Z = \left[\frac{eV}{N\pi^2(\beta\hbar c)^3}\right]^N$$

可用 Boltzmann 分布算得其"微正则系综"的"配分函数"$D(\varepsilon)$是

$$D(\varepsilon) = \left[\frac{eV}{N\pi^2(\hbar c)^3}\right]^N \cdot \frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty}\beta^{-3N}\exp(\beta\varepsilon)\mathrm{d}\beta$$

$$= \begin{cases}\left[\frac{eV}{N\pi^2(\hbar c)^3}\right]^N \cdot \frac{\varepsilon^{3N-1}}{(3N-1)!} \\ 0\end{cases} \tag{3.53}$$

其中第一个结果对应于 $\varepsilon \geqslant 0$,第二个结果对应于 $\varepsilon < 0$.

4. 根据经典、理想"一般气体"($\varepsilon = ap^l$)系综的"配分函数"

$$Z = \left[\frac{2eV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]^N$$

可用 Boltzmann 分布算得其"微正则系综"的"配分函数"$D(\varepsilon)$是

$$D(\varepsilon) = \left[\frac{2eV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]^N \cdot \frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty}\beta^{-\frac{sN}{l}}\exp(\beta\varepsilon)\mathrm{d}\beta$$

$$= \begin{cases}\left[\frac{2eV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]^N \cdot \frac{\varepsilon^{\frac{sN}{l}-1}}{\left(\frac{sN}{l}-1\right)!} \\ 0\end{cases} \tag{3.54}$$

其中第一个结果对应于 $\varepsilon \geqslant 0$,第二个结果对应于 $\varepsilon < 0$.

【例 3.9】 已知:"一般气体"的 Hamiltonian 与粒子动量之间的关系是 $\varepsilon = ap^l$.

求:(1) "一般气体"系综 Bose 分布和 Fermi 分布($\mu < \varepsilon$)的"配分函数";

(2) 热力学量$\langle N\rangle$、E、$P_{(s)}$、S、C_V 和C_P.

解:(1) "一般气体"的"统计密度"为

$$\tilde{D}(\varepsilon) = \frac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}s}\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{1}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\beta\varepsilon^{\frac{s}{l}}$$

而 Bose 分布和 Fermi 分布(在 $\mu < \varepsilon$ 时)的"统计权重"为

$$f(\varepsilon) = \begin{cases}\sum_{j=0}^{\infty}\exp[-(j+1)\beta(\varepsilon-\mu)] \\ \sum_{j=0}^{\infty}(-1)^j\exp[-(j+1)\beta(\varepsilon-\mu)]\end{cases} \quad (\mu < \varepsilon)$$

将以上"统计权重"改写为

$$f(\varepsilon) = \begin{cases}\sum_{j=0}^{\infty}\exp[-(j+1)\beta\varepsilon + (j+1)\beta\mu] \\ \sum_{j=0}^{\infty}(-1)^j\exp[-(j+1)\beta\varepsilon + (j+1)\beta\mu]\end{cases} \quad (\mu < \varepsilon)$$

因为对 $\exp[-(j+1)\beta\varepsilon]$来说,其 Laplace 变换是

$$Z_1 = \mathrm{L}(\varepsilon^{\frac{s}{l}}) = \frac{\Gamma\left(\frac{s}{l}+1\right)}{[(j+1)\beta]^{\frac{s}{l}+1}} = \frac{\frac{s}{l}\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{(j+1)^{\frac{s}{l}+1}\beta^{\frac{s}{l}+1}}$$

所以相应的 Bose 分布和 Fermi 分布($\mu < \varepsilon$)的"配分函数"是

$$\zeta = \ln \tilde{Z}_1 = \begin{cases} \dfrac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l}\left(\dfrac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}} \dfrac{\left(\dfrac{s}{l}-1\right)!}{\left(\dfrac{s}{2}-1\right)!} \displaystyle\sum_{j=0}^{\infty} \dfrac{[\exp(\beta\mu)]^{j+1}}{(j+1)^{\frac{s}{l}+1}} - \ln[1-\exp(\beta\mu)] \\ \dfrac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l}\left(\dfrac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}} \dfrac{\left(\dfrac{s}{l}-1\right)!}{\left(\dfrac{s}{2}-1\right)!} \displaystyle\sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \dfrac{[\exp(\beta\mu)]^{j+1}}{(j+1)^{\frac{s}{l}+1}} \end{cases}$$

即

$$\zeta = \ln \tilde{Z}_1 = \begin{cases} \dfrac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l}\left(\dfrac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}} \dfrac{\left(\dfrac{s}{l}-1\right)!}{\left(\dfrac{s}{2}-1\right)!} J_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha)) - \ln[1-\exp(-\alpha)]、 \\ \dfrac{2V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l}\left(\dfrac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}} \dfrac{\left(\dfrac{s}{l}-1\right)!}{\left(\dfrac{s}{2}-1\right)!} f_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha)) \end{cases}$$

其中第一式为 Bose 分布，第二式为 Fermi 分布.

(2) 由此可得：对 Bose 分布(第一行)和 Fermi 分布(第二行)，有

$$\begin{cases} \langle N\rangle = -\dfrac{\partial\zeta}{\partial\alpha} = \dfrac{2gV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l} \cdot \left(\dfrac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}} \cdot \dfrac{\left(\dfrac{s}{l}-1\right)!}{\left(\dfrac{s}{2}-1\right)!} \cdot \begin{Bmatrix} J_{\frac{s}{l}}(\exp(-\alpha)) + \dfrac{\exp(-\alpha)}{1-\exp(-\alpha)} \\ f_{\frac{s}{l}}(\exp(-\alpha)) \end{Bmatrix} \\ E = \langle\varepsilon\rangle = -\dfrac{\partial\zeta}{\partial\beta} = \dfrac{s}{l\beta} \cdot \dfrac{2gV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l} \cdot \left(\dfrac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}} \cdot \dfrac{\left(\dfrac{s}{l}-1\right)!}{\left(\dfrac{s}{2}-1\right)!} \cdot \begin{Bmatrix} J_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha)) \\ f_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha)) \end{Bmatrix} \\ P_{(s)} = \dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial\zeta}{\partial V_{(s)}} = \dfrac{2g}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l\beta} \cdot \left(\dfrac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}} \cdot \dfrac{\left(\dfrac{s}{l}-1\right)!}{\left(\dfrac{s}{2}-1\right)!} \cdot \begin{Bmatrix} J_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha)) \\ f_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha)) \end{Bmatrix} \\ S = k_B\left(\zeta - \alpha\dfrac{\partial\zeta}{\partial\alpha} - \beta\dfrac{\partial\zeta}{\partial\beta}\right) \\ \quad = \dfrac{2gk_B V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l} \cdot \left(\dfrac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}} \cdot \dfrac{\left(\dfrac{s}{l}-1\right)!}{\left(\dfrac{s}{2}-1\right)!} \cdot \begin{Bmatrix} \left[\left(\dfrac{s}{l}+1\right) J_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha)) + \alpha J_{\frac{s}{l}}(\exp(-\alpha))\right] \\ \left[\left(\dfrac{s}{l}+1\right) f_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha)) + \alpha f_{\frac{s}{l}}(\exp(-\alpha))\right] \end{Bmatrix} \end{cases}$$

计算中用到了数学公式 $z\dfrac{\partial}{\partial z}J_{\frac{s}{l}+1}(z) = J_{\frac{s}{l}}(z)$ 和 $z\dfrac{\partial}{\partial z}f_{\frac{s}{l}+1}(z) = f_{\frac{s}{l}}(z)$.

在以上 Bose 分布和 Fermi 分布($\mu < \varepsilon$)两种情况中，都有

$$P_{(s)}V_{(s)} = \frac{l}{s}E$$

此外，还可由

$$\begin{cases} C_V = k_B\beta^2\left(\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial\beta^2}\right) \\ C_P - C_V = \left(\dfrac{\partial S}{\partial \ln V_{(s)}}\right)_\beta \end{cases}$$

得到

$$\begin{cases} C_V = k_B\left(\frac{s}{l}+1\right)\frac{s}{l}\cdot\frac{2gV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}l}\cdot\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\cdot\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\cdot\begin{Bmatrix} J_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha)) \\ f_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha)) \end{Bmatrix} \\ C_P - C_V = k_B\cdot\frac{2gV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}l}\cdot\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\cdot\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!} \\ \quad\cdot\begin{Bmatrix} \left[\left(\frac{s}{l}+1\right)J_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha))+\alpha J_{\frac{s}{l}}(\exp(-\alpha))\right] \\ \left[\left(\frac{s}{l}+1\right)f_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha))+\alpha f_{\frac{s}{l}}(\exp(-\alpha))\right] \end{Bmatrix} \end{cases}$$

从而

$$C_P = k_B\frac{2gV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}l}\cdot\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\cdot\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}$$

$$\cdot\begin{Bmatrix} \left[\left(\frac{s}{l}+1\right)^2 J_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha))+\alpha J_{\frac{s}{l}}(\exp(-\alpha))\right] \\ \left[\left(\frac{s}{l}+1\right)^2 f_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha))+\alpha f_{\frac{s}{l}}(\exp(-\alpha))\right] \end{Bmatrix}$$

于是可以得到比热比 γ：

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{l+s}{s} + \frac{\alpha}{\left(\frac{s}{l}+1\right)\frac{s}{l}}\cdot\begin{Bmatrix} \dfrac{J_{\frac{s}{l}}(\exp(-\alpha))}{J_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha))} \\ \dfrac{f_{\frac{s}{l}}(\exp(-\alpha))}{f_{\frac{s}{l}+1}(\exp(-\alpha))} \end{Bmatrix} = \frac{l+s}{s} - \frac{\mu}{\left(\frac{s}{l}+1\right)}\cdot\frac{\langle N\rangle}{\langle\varepsilon\rangle}$$

（在推导最后一个等号时，对 Bose 分布略去了 Bose-Einstein 凝聚）可见，关于比热比 γ，Bose 分布和 Fermi 分布，与 Boltzmann 分布（参阅(2.180)式）之间是有差别的，差别在于第二项.

3.3　常用的配分函数及其应用（无"显关联"系统的 Boltzmann 统计）

Boltzmann 统计系指用 Boltzmann 分布所做的统计.

正则系综的 Boltzmann 统计（分布）的配分函数为

$$Z = \left[\frac{e}{N}\int g\exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon\right]^N \tag{3.55}$$

式中 g 为"简并度"."简并度"g 有时候被写入态密度 $D(\varepsilon)=\frac{d\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon}$ 中. 在第 2 章中，算例主要针对"单原子分子"理想气体. 在一般的情况下，应该关心"多原子分子"

理想气体,并在更一般的情况下关心"非理想气体".由于在"多原子分子"理想气体的一般情况下,系统的热运动可能与系统(分子)的平动、转动、振动及内部电子的运动都有关;也由于在更一般情况下,系统的 Hamiltonian 中可能含有各类势能(包括"理想气体分子"所具有的外力势能和"非理想气体分子"所具有的内部作用势能),因而每个系统(分子)的"Hamiltonian"ε 应等于"平动 Hamiltonian"ε^A、"转动 Hamiltonian"ε^B、"振动 Hamiltonian"ε^C、"电子 Hamiltonian"ε^D 以及势能 ε^E……之和.式中($A,B,C,D,E,\cdots\cdots$)只是按出现次数多少而随机排列的记号,并无实质意义,相应的简并度分别为 g^A,g^B,g^C,g^D,g^E……在本节中不涉及有"显关联"相互作用的"内部作用势能",而且一般假定 Hamiltonian 的"广义质量"中不再含有广义坐标 q_k.于是便有下列关系

$$\begin{cases} \varepsilon = \varepsilon^A + \varepsilon^B + \varepsilon^C + \varepsilon^D + \varepsilon^E + \cdots \\ g = g^A \cdot g^B \cdot g^C \cdot g^D \cdot g^E \cdots \end{cases} \tag{3.56}$$

此外,显而易见还有

$$\int(\cdots)\mathrm{d}\Omega(\varepsilon) = \int(\cdots)\mathrm{d}\Omega(\varepsilon^A)\mathrm{d}\Omega(\varepsilon^B)\mathrm{d}\Omega(\varepsilon^C)\mathrm{d}\Omega(\varepsilon^D)\mathrm{d}\Omega(\varepsilon^E)\cdots \tag{3.57}$$

将(3.56)式和(3.57)式代回(3.55)式,得到

$$Z = \left(\frac{\mathrm{e}}{N}\right)^N Z^A \cdot Z^B \cdot Z^C \cdot Z^D \cdot Z^E \cdots \tag{3.58}$$

(3.58)式右边各因子分别表示各种运动的"子配分函数",即

$$\begin{cases} Z^A = \int g^A \exp(-\beta\varepsilon^A)\mathrm{d}\Omega \\ Z^B = \int g^B \exp(-\beta\varepsilon^B)\mathrm{d}\Omega \\ Z^C = \int g^C \exp(-\beta\varepsilon^C)\mathrm{d}\Omega \\ Z^D = \int g^D \exp(-\beta\varepsilon^D)\mathrm{d}\Omega \\ Z^E = \int g^E \exp(-\beta\varepsilon^E)\mathrm{d}\Omega \\ \vdots \end{cases} \tag{3.59}$$

利用(3.59)式可以很方便地分别计算出各种运动的配分函数.系数 $\left(\frac{\mathrm{e}}{N}\right)^N$ 一般都放在对应于平动动能的"子配分函数"Z^A 中.

3.3.1 系统"无势平动"时的"子配分函数"

若仅仅考虑系统("单原子分子"理想气体)的平动并且其 Hamiltonian 中没有势

能，则此“子配分函数”可以由“一般气体”的配分函数

$$Z=\left[\frac{2\mathrm{e}V_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}Nl}\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\right]^N$$

得到(令 $l=2,s=3$)为

$$Z^A=\left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \tag{3.60}$$

此结果当然也可以按照经典“非相对论”理想气体的 Boltzmann 分布计算得到

$$Z_1^A=\frac{1}{h^3}\int\cdots\int\exp\left[-\frac{\beta}{2m}(p_1^2+p_2^2+p_3^2)\right]\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k=V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{3.61}$$

如果系统是经典“相对论”理想气体($l=1,s=3$)或者其他类型的气体，也有对应的类似结果.参阅表2.8.

3.3.2　系统“无势转动”时的“子配分函数”

对于“多原子分子”理想气体，必须考虑系统的“转动”自由度.

W. Pauli(1900～1958)在《Theory of Relativity》(Pergamon，1958；中译本《相对论》，上海科学技术出版社，1979)一书中说过：“在相对论中没有刚体的地位.”因而，在相对论气体中是不用考虑气体分子的“转动”的.系统“无势转动”时的“子配分函数”是对“非相对论”气体而言的.

1. 经典转动时的“子配分函数”

若仅仅考虑系统(“多原子分子”理想气体)的转动并且其 Hamiltonian 中没有势能(相当于“定点自由转子”)，则此“子配分函数”亦可按照 Boltzmann 分布计算.对于双原子分子或线性多原子分子，角动量只有一个方向，因而 Hamiltonian 是

$$\varepsilon^B=\frac{1}{2I}\left[p_\theta^2+\frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right] \tag{3.62}$$

所以

$$\begin{aligned}Z_1^B&=\frac{1}{h^2}\int_0^\pi\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{\beta}{2I}\left[p_\theta^2+\frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right]\right\}\mathrm{d}p_\theta\mathrm{d}p_\varphi\\&=\frac{2\pi}{h^2}\int_0^\pi\mathrm{d}\theta\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{-\frac{\beta}{2I}\left[p_\theta^2+\frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right]\right\}\mathrm{d}p_\theta\mathrm{d}p_\varphi\\&=\frac{2\pi}{h^2}\sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}}\cdot\sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}}\int_0^\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta=\frac{2I}{\beta\hbar^2}\end{aligned} \tag{3.63}$$

于是

$$Z^B = \left\{\frac{1}{h^2}\int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)\right] dp_\theta dp_\varphi\right\}^N$$

$$= \left(\frac{2I}{\beta \hbar^2}\right)^N \tag{3.64}$$

又若"无势转动"动能是用角动量 J_k 及转动惯量 I_k 表示时，Hamiltonian 是

$$\varepsilon^B = \frac{1}{2}\left(\frac{J_1^2}{I_1} + \frac{J_2^2}{I_2} + \frac{J_3^2}{I_3}\right) \tag{3.65}$$

（3 个方向的角动量 J_k 及转动惯量 I_k（$k=1,2,3$）各不相同）则有（参阅 J. E. Mayer 和 M. G. Mayer 的《Statistical Mechanics》2nd ed. Wiley，1946；中译本《统计力学》，高等教育出版社，1957）

$$Z_1^B = \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \exp(-\beta\varepsilon) dp_\theta dp_\varphi dp_\psi d\theta d\varphi d\psi \tag{3.66}$$

式中（θ,φ,ψ）为 Euler 角，（$p_\theta, p_\varphi, p_\psi$）是与 Euler 角共轭的广义动量（实际上是角动量，与 DesCartes（1596～1650）坐标系中的角动量 J_k 有一定的换算关系）. 计算后得到

$$\varepsilon^B = \frac{\sin^2\psi}{2I_1}\left[p_\theta - \frac{\cos\psi}{\sin\theta\sin\psi}(p_\varphi - p_\psi\cos\theta)\right]^2$$

$$+ \frac{\cos^2\psi}{2I_2}\left[p_\theta + \frac{\sin\psi}{\sin\theta\cos\psi}(p_\varphi - p_\psi\cos\theta)\right]^2 + \frac{p_\psi^2}{2I_3}$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2\psi}{I_1} + \frac{\cos^2\psi}{I_2}\right)\cdot\left[p_\theta + \left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_1}\right)\frac{\sin\psi\cos\psi(p_\varphi - p_\psi\cos\theta)}{\sin\theta\left(\frac{\sin^2\psi}{I_1} + \frac{\cos^2\psi}{I_2}\right)}\right]^2$$

$$+ \frac{(p_\varphi - p_\psi\cos\theta)^2}{2I_1I_2\sin^2\theta\left(\frac{\sin^2\psi}{I_1} + \frac{\cos^2\psi}{I_2}\right)} + \frac{p_\psi^2}{2I_3} \tag{3.67}$$

式中 I_k（$k=1,2,3$）为"主转动惯量". 从而

$$Z_1^B = \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \exp(-\beta\varepsilon) dp_\theta dp_\varphi dp_\psi d\theta d\varphi d\psi$$

$$= \frac{1}{h^3}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\left[\frac{2\pi}{\beta}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{2\pi I_1 I_2}{\beta}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left(\frac{2\pi I_3}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\sin\theta\left(\frac{\sin^2\psi}{I_1} + \frac{\cos^2\psi}{I_2}\right) d\theta d\varphi d\psi$$

$$= \sqrt{\pi}\left(\frac{8\pi^2 I_1}{\beta h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\left(\frac{8\pi^2 I_2}{\beta h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\left(\frac{8\pi^2 I_3}{\beta h^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\pi(I_1I_2I_3)}\cdot\left(\frac{2}{\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{3.68}$$

于是

$$Z^B = [\pi(I_1I_2I_3)]^{\frac{N}{2}}\cdot\left(\frac{2}{\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \tag{3.69}$$

如果将系统在空间的完全转动中所存在的不可分辨的位形的数目也考虑在内，则系统"无势转动"时的"子配分函数"还必须除以"对称因子"γ. 具体 γ 数值的选择似乎完全是凭经验.

讨论：由计算

$$\frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\beta J_1^2}{2I_1}\right)\mathrm{d}J_1\cdot\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\beta J_2^2}{2I_2}\right)\mathrm{d}J_2\cdot\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\beta J_3^2}{2I_3}\right)\mathrm{d}J_3$$

$$=\sqrt{I_1I_2I_3}\cdot\left(\frac{2\pi}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}=\sqrt{I_1I_2I_3}\cdot\left(\frac{1}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

所得到的结果并非系统(气体分子)"无势转动"时的"子配分函数". 可以看出，上式与(3.69)式相差($8\pi^2$)倍. 这一相差的倍数，与计算时没有考虑与角动量共轭的"角位移"有关.

2. 量子转动时的"子配分函数"

如果"多原子分子"理想气体是量子的，则考虑转动自由度时需要应用量子力学.

在量子力学中，一刚性杆绕其中心转动的 Hamiltonian 是

$$\hat{\varepsilon}^B=\frac{1}{2I}\left[\hat{p}_\theta^2+\frac{\hat{p}_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right]=\frac{\hat{L}^2}{2I}\tag{3.70}$$

式中

$$\begin{cases}\hat{L}^2=\hat{L}_1^2+\hat{L}_2^2+\hat{L}_3^2=-\hbar^2\left[\dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta}\right)+\dfrac{1}{\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\\ \hat{L}_1=\mathrm{i}\hbar\left(\sin\varphi\dfrac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\varphi\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\ \hat{L}_2=\mathrm{i}\hbar\left(-\cos\varphi\dfrac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\sin\varphi\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\right)\\ \hat{L}_3=\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\end{cases}\tag{3.71}$$

由数理方法可知，算符 $\hat{L}^2$ 的本征函数是球谐函数 $Y_{jm}(\theta,\varphi)$，其相应的本征值是 $j(j+1)\hbar^2$，即

$$\begin{cases}\hat{L}^2Y_{jm}(\theta,\varphi)=j(j+1)\hbar^2Y_{jm}(\theta,\varphi) & (j=0,1,2,\cdots)\\ \hat{L}_3Y_{jm}(\theta,\varphi)=m\hbar Y_{jm}(\theta,\varphi) & (m=0,\pm1,\cdots,\pm j)\end{cases}\tag{3.72}$$

于是，自由转子的能量取值为

$$\varepsilon^B=\frac{\hbar^2}{2I}j(j+1)\quad(j=0,1,2,\cdots)\tag{3.73}$$

由于转动能级的"简并度"为 $g^B=2j+1$，(这与"自旋"为 j 的"简并度"$g=2j+1$ 在形式上相同. 但是转动能级的"简并度"是由"非相对论"的 Hamiltonian(3.70)式得到的，而自旋"简并度"对"相对论"的情况例如自旋 $j=\frac{1}{2}$ 也适用，尽管对自旋 $j=1$

的光子来说另有一个“横波”的约束条件.)因而在量子力学情况下,“转动配分函数”是

$$Z_1^B = \sum_j (2j+1)\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I}j(j+1)\right]$$
$$= \sum_j (2j+1)\exp\left[-j(j+1)\frac{\Theta^B}{T}\right] \tag{3.74}$$

式中

$$\Theta^B = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \tag{3.75}$$

被称为气体的“转动特征温度”.

应当提醒的是,在常温和高温情况下,即 $T \gg \Theta^B$ 时,转动态可用连续谱表示.换言之,(3.74)式中对 j 的求和,在常温和高温下可以被换成对 j 的积分(见下文(3.130)式).而在低温情况以及温度与“特征温度”可比较的情况下,即 $T \ll \Theta^B$ 和 $T \sim \Theta^B$ 时,“转动配分函数”可用两个幂级数表示(见 D. ter Haar《Elaments of Statistical Mechanics》,并可参阅例 3.10 和例 3.11):

$$Z_1^B = \begin{cases} \int_0^\infty (2j+1)\exp\left[-\frac{\Theta^B}{T}j(j+1)\right]\mathrm{d}j = \frac{T}{\Theta^B} & (T \gg \Theta^B) \\ 1 + 3\exp\left(-2\frac{\Theta^B}{T}\right) + 5\exp\left(-6\frac{\Theta^B}{T}\right) + \cdots & (T \ll \Theta^B) \\ \frac{T}{\Theta^B} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15}\left(\frac{\Theta^B}{T}\right) + \frac{4}{315}\left(\frac{\Theta^B}{T}\right)^3 + \cdots & (T \sim \Theta^B) \end{cases} \tag{3.76}$$

【例 3.10】 已知:双原子分子的转动能级为

$$\varepsilon_j = j(j+1)\frac{2\hbar^2}{I} \quad (j = 0,1,2,\cdots)$$

式中 I 为分子的转动惯量.

求:(1) 双原子分子的转动配分函数;

(2) 当 $1 \gg \frac{\beta\hbar^2}{2I}$ 时的最可几能量,平均能量和能量涨落;

(3) 当 $1 \ll \frac{\beta\hbar^2}{2I}$ 时的分子转动能和等容比热.

解:(1) 量子数 m 只能取 $j, j-1, \cdots, -j+1, -j$ 共 $2j+1$ 个数,故其转动能级的“简并度”为 $2j+1$.于是,双原子分子的转动配分函数是

$$Z^B = \sum_j (2j+1)\exp\left[-j(j+1)\frac{\beta\hbar^2}{2I}\right]$$

引入分子的转动特征温度 Θ^B:

$$k_B\Theta^B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

则条件 $1 \gg \frac{\beta\hbar^2}{2I}$ 就相当于 $T \gg \Theta^B$.在此条件下,利用变量代换 $x = j(j+1)$, $\mathrm{d}x = 2j+1$(这是一个

很巧妙的变量代换，可以将"求和"变为"积分". 注意 $\mathrm{d}j=1$)，可得

$$Z^B = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\Theta^B}{T}x\right)\mathrm{d}x = \frac{T}{\Theta^B} = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$$

(2) 根据 Boltzmann 统计，处于能级 $\varepsilon_j = j(j+1)\frac{\hbar^2}{2I}$上的分子数为

$$n_j = \frac{N}{Z^B}(2j+1)\exp\left[-\frac{\Theta^B}{T}j(j+1)\right] = N\frac{\Theta^B}{T}(2j+1)\exp\left[-\frac{\Theta^B}{T}j(j+1)\right]$$

将 j 近似视为连续变量. 于是由极值条件可求出 $j_{\max}$：

$$\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}j} = N\frac{\Theta^B}{T}\left[2-\frac{\Theta^B}{T}(2j+1)^2\right]\exp\left[-\frac{\Theta^B}{T}j(j+1)\right] = 0$$

解出

$$j_{\max} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{2T}{\Theta^B}}-1\right)$$

因而分子最可几能量为

$$\varepsilon_p = \frac{\hbar^2}{2I}j_{\max}(j_{\max}+1) = \frac{\hbar^2}{8I}\left(\frac{4I}{\beta\hbar^2}-1\right)$$

另外，分子的平均能量是

$$\langle\varepsilon^B\rangle = -\frac{\partial\ln Z^B}{\partial\beta} = \frac{1}{\beta} = k_{\mathrm{B}}T$$

而分子能量的涨落是

$$\langle(\varepsilon^B-\langle\varepsilon^B\rangle)^2\rangle = -\frac{\partial\langle\varepsilon^B\rangle}{\partial\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{\beta}\right) = \frac{1}{\beta^2} = (k_{\mathrm{B}}T)^2$$

(3) 当 $T\ll\Theta^B$ 时，可作近似处理得

$$Z^B \approx 1+3\exp\left(-\frac{2\Theta^B}{T}\right)$$

由此得分子转动能为

$$\langle\varepsilon^B\rangle = k_{\mathrm{B}}T^2\frac{\partial\ln Z^B}{\partial T} = k_{\mathrm{B}}T^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\left[1+3\exp\left(-\frac{2\Theta^B}{T}\right)\right] = \frac{3\hbar^2}{I}\exp\left(-\frac{2\Theta^B}{T}\right)$$

而等容比热是

$$c_V^B = \frac{\partial\langle\varepsilon^B\rangle}{\partial T} = 3k_{\mathrm{B}}\left(\frac{\beta\hbar^2}{I}\right)^2\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{I}\right)$$

讨论：本题中值得注意的是"将 j 近似视为连续变量"并运用积分方法.

【例 3.11】 已知：转动特征温度 $\Theta^B = \frac{\hbar^2}{2Ik_{\mathrm{B}}}$，$I$ 为转子的转动惯量.

求：在 $T>\Theta^B$ 时转子系统的 Helmholtz 自由能，内能和熵.

解：设角动量量子数为 j，则转子的能量是

$$\varepsilon^B = \frac{\hbar^2}{2I}j(j+1)$$

在高温下，其对应的配分函数为

$$Z^B = \int_0^\infty(2j+1)\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2 j(j+1)}{2I}\right]\mathrm{d}j = \int_0^\infty(2j+1)\exp\left[-\frac{\Theta^B j(j+1)}{T}\right]\mathrm{d}j$$

作变量代换(这是一个很巧妙的变量代换),令

$$x = j(j+1)\frac{\Theta^B}{T}$$

则

$$\mathrm{d}x = (2j+1)\frac{\Theta^B}{T}\mathrm{d}j$$

于是得

$$Z^B = \frac{T}{\Theta^B}\int_0^\infty \exp(-x)\mathrm{d}x = \frac{T}{\Theta^B}$$

因此,转子系统的 Helmholtz 自由能为

$$F = -N\frac{\ln Z^B}{\beta} = -\frac{N}{\beta}\ln\frac{T}{\Theta^B}$$

转子系统的熵为

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk_B\left(\ln\frac{T}{\Theta^B}+1\right)$$

转子系统的内能根据 Gibbs-Helmholtz 方程可写为

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{N}{\beta} = Nk_B T$$

3.3.3 系统振动时的"子配分函数"

对于"多原子分子"理想气体,还必须考虑系统的"振动"自由度."系统振动"与"谐振子"在物理处理上具有相同的模式.

为了在固体理论中能够应用统计力学,通常的做法是利用"分立化"操作将固体理解为无数"谐振子"的组合(当然更精确的近似是用弹性力学模型,正如 Debye 当初所作的那样,不过 Debye 的弹性力学处理方案仍太过简陋).将固体理解为无数"谐振子"的组合,实质上就是将固体化为"声子"(准粒子)"气体"来处理.至于是否存在真实的"声子"这类粒子,那是另一回事.

同样,振动问题也与相对论无关.在相对论中不考虑振动.于是,在"振动"或"谐振子"问题(不管是经典的还是量子的)中,其 Hamiltonian 都不是相对论的.

1. 经典振动时的"子配分函数"

因为系统("多原子分子"理想气体)经典振动时的 Hamiltonian(与谐振子相同)为

$$\varepsilon^C = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \tag{3.77}$$

式中$\frac{1}{2}m\omega^2 q^2$ 是"谐振子"系统的"准弹性势能"(这种势能是无"显关联"的),所以经典振动时的"子配分函数"为

$$Z_1^C = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}p\mathrm{d}q = \frac{1}{h}\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\cdot\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}} = \frac{1}{\beta\hbar\omega} \tag{3.78}$$

2. 量子振动时的“子配分函数”

若“多原子分子”理想气体的振动模式是量子的，则需要应用量子力学.

(1) 若系统(气体分子)量子振动时的能级 Hamiltonian 为

$$\varepsilon_i^C = \left(i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (i = 0,1,2,\cdots) \tag{3.79}$$

由量子力学可证明其能级“简并度”$g=1$(可视为下面(3.82)式中 $g=\frac{(i+s-1)!}{i!\ (s-1)!}$的特例)，则量子振动时的“子配分函数”为(其中求和不是对“状态”的而是对“能级”的)

$$\begin{aligned} Z_1^C &= \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i) = \sum_i \exp\left[-\beta\left(i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right] \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\sum_i[\exp(-\beta\hbar\omega)]^i \\ &= \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{1}{2\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \end{aligned} \tag{3.80}$$

系综的振动“子配分函数”只要将(3.78)式或(3.80)式取 N 次方即可.

(2) 若系统(气体分子)量子振动时的能级 Hamiltonian 为

$$\varepsilon_i^C = \left(i + \frac{s}{2}\right)\hbar\omega \quad (i = 0,1,2,\cdots) \tag{3.81}$$

由量子力学可证明其能级“简并度”为 $g=\frac{(i+s-1)!}{i!\ (s-1)!}$，则每个 s 维谐振子振动时的“子配分函数”为

$$\begin{aligned} Z_1^C &= \sum_i g\exp(-\beta\varepsilon_i) = \sum_i \frac{(i+s-1)!}{i!(s-1)!}\exp\left[-\left(i+\frac{s}{2}\right)\beta\hbar\omega\right] \\ &= \exp\left(-\frac{s}{2}\beta\hbar\omega\right)\sum_i \frac{(i+s-1)!}{i!(s-1)!}\exp(-i\beta\hbar\omega) = \left[\frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)}\right]^s \end{aligned} \tag{3.82}$$

计算中用到了公式

$$\frac{1}{(1-x)^s} = \sum_i \frac{(i+s-1)!}{i!(s-1)!}x^i \tag{3.83}$$

于是，由 N 个独立 s 维谐振子组成的系统的配分函数为

$$Z^C = (Z_1^C)^N = \left[\frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)}\right]^{sN} = \left[\frac{1}{2\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}\right]^{sN} \tag{3.84}$$

【例 3.12】 已知：s 维谐振子的能量本征值为$\varepsilon_i=\left(i+\frac{s}{2}\right)\hbar\omega(i=0,1,2,\cdots)$，可证明其能级“简并度”为 $g=\frac{(i+s-1)!}{i!\ (s-1)!}$.

求：系统的内能，等容热容量，Helmholtz 自由能和熵.

解：N 个独立 s 维谐振子组成的系统的配分函数为

$$Z^C = (Z_1^C)^N = \left[\frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)}\right]^{sN}$$

由此配分函数，可算得系统的内能、等容热容量、Helmholtz 自由能和熵分别为

$$\begin{cases} E = -\dfrac{\partial \ln Z^C}{\partial \beta} = sN\left[\dfrac{1}{2}+\dfrac{1}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}\right]\hbar\omega \\ C_V = \left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \dfrac{sNk_B(\beta\hbar\omega)^2\exp(\beta\hbar\omega)}{[\exp(\beta\hbar\omega)-1]^2} \\ F = -\dfrac{\ln Z^C}{\beta} = \dfrac{sN}{\beta}\left[\dfrac{1}{2}\beta\hbar\omega + \ln(1-\exp(-\beta\hbar\omega))\right] \\ S = sNk_B\left[\dfrac{\beta\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} - \ln(1-\exp(-\beta\hbar\omega))\right] \end{cases}$$

而每个振子的熵是

$$\frac{S}{N} = sk_B\left[\frac{\beta\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} - \ln(1-\exp(-\beta\hbar\omega))\right]$$

【例 3.13】 已知：3 维各向同性谐振子各量子态的能量是

$$\varepsilon_i = \left(i+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega \quad (i=0,1,2,\cdots)$$

而第 i 个态的"简并度"为 $g_i = \frac{1}{2}(i+1)(i+2)$（此"简并度"可以由一般情况的 $g = \frac{(i+s-1)!}{i!\,(s-1)!}$ 和 $s=3$ 得到）.

求：振子的配分函数及平均能量（用量子 Boltzmann 统计）.

解：设 $a=\beta\hbar\omega$，则振子的配分函数为

$$\begin{aligned} Z_1^C &= \sum_i g_i\exp(-\beta\varepsilon_i) = \exp\left(-\frac{3}{2}a\right)\sum_i\left(\frac{i^2+3i+2}{2}\right)\exp(-ia) \\ &= \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{3}{2}a\right)\left[\sum_i i^2\exp(-ia)+3\sum_i i\exp(-ia)+2\sum_i\exp(-ia)\right] \end{aligned}$$

因为

$$\sum_0^\infty \exp(-ia) = \sum_0^\infty[\exp(-a)]^i = [1-\exp(-a)]^{-1}$$

以及它两边分别对 a 求一次和二次导数后得到的

$$\sum_0^\infty i\exp(-ia) = \exp(-a)[1-\exp(-a)]^{-2}$$

$$\sum_0^\infty i^2\exp(-ia) = [\exp(-a)+\exp(-2a)][1-\exp(-a)]^{-3}$$

所以得到

$$Z_1^C = \left[\frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)}\right]^3$$

由此可计算出其平均能量为

$$\langle\varepsilon_1\rangle = \frac{E}{N} = -\frac{\partial \ln Z_1^C}{\partial\beta} = 3\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}\right]\hbar\omega$$

3.3.4 内部电子运动的"子配分函数"

系统(理想气体分子)内部电子运动的配分函数可被改写为

$$Z^D = g_0\exp(-\beta\varepsilon_0^e)\left\{1 + \frac{g_1}{g_0}\exp[-\beta(\varepsilon_1^e - \varepsilon_0^e)] + \frac{g_2}{g_0}\exp[-\beta(\varepsilon_2^e - \varepsilon_0^e)] + \cdots\right\} \tag{3.85}$$

从物理学角度考虑,以上形式表明,只有当热运动能量 $k_B T = \frac{1}{\beta}$ 与能量差 $\varepsilon_{max}^e - \varepsilon_0^e$ 可以比较时(即 $\beta(\varepsilon_{max}^e - \varepsilon_0^e)\sim 1$ 时),电子才有可能跃迁到相应的能级 ε_{max}^e 上去.原子中的电子能级的主要部分是由电子与核的 Coulomb 作用(C. A. de Coulomb,1736~1806)形成的,这些能级中的激发态与基态 ε_0^e 之间的差值都与分子的电离能(1~10 eV)同一量级,所以对应的温度应为

$$T \sim \frac{\varepsilon_{max}^e - \varepsilon_0^e}{k_B} \approx \frac{1}{k_B}(\mathrm{eV}) \approx 10^4(\mathrm{K})$$

这一估算表明,即使加热的温度升得很高,电子也不会发生跃迁.所以计算内部电子运动的配分函数时只需要考虑其最低的电子态即可,亦即

$$Z^D = g_0\exp(-\beta\varepsilon_0^e) \tag{3.86}$$

若令基态能量 $\varepsilon_0^e = 0$,则

$$Z^D = g_0 \tag{3.87}$$

因而,在通常的统计力学问题中,内部电子运动的配分函数仅仅是常数而不用详加计算.

3.3.5 顺磁性物质的"子配分函数"

"顺磁性物质"的磁性来自原子(或分子)的"固有磁矩"$\boldsymbol{\mu}_B$,"固有磁矩"主要是由电子的自旋和轨道运动的耦合所形成的.这些"磁矩"被称为"磁偶极子".根据量子力学的解释,其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ 被称为"Bohr 磁子"(式中 e 是电荷,$\frac{e}{m}$ 是"荷质比").

现在的操作就是将"磁偶极子"视为"准粒子"来处理."磁偶极子"(或"磁矩")亦如"声子"(准粒子)一样,是一种虚拟的"理想气体""分子".从逻辑上讲,统计力学只对气体分子有效,甚至是只对"不太稠密的气体分子"有效,而对"顺磁性物质"和固体这种"极其稠密的物质"是无效的.但是,通过将"顺磁性物质"的"磁偶极子化"和将固体的"声子化"这种"分立化"处理,可以使统计力学方法本来的无效应用变成现在的有效应用.这不能不说是物理学家聪明才智的超常发挥,不能不说是人类科学发展史上出色的一笔!

通常情况下,“磁偶极子”在热运动时的各自的取向成随机排列,因而这些物质在宏观上通常并不显示磁性.

然而,当加上外磁场 $\boldsymbol{B}$ 时,各个“磁矩”受到外磁场作用后的取向将不同程度地转至 $\boldsymbol{B}$ 的方向.

在外场和热运动的共同作用下,磁矩的空间取向最终将达到平衡分布.此时所有的磁矩沿 $\boldsymbol{B}$ 方向的分量总和就是顺磁性物质被磁化的总磁矩 $\boldsymbol{M}$.

若忽略“磁偶极子”之间的相互作用,并注意到它们属于“定域系”(即类似于气体分子那样的“系统”),就可以利用理想气体的 Boltzmann 分布求出总磁矩的平均值 $\boldsymbol{M}$(注意 $\boldsymbol{M}$ 是“外参量”).这实际上就是将“磁偶极子”(或“磁矩”)当作理想气体来处理.

在经典情形下固有磁矩 $\boldsymbol{\mu}_B$ 可以取空间的任意方向,因而它在磁场 $\boldsymbol{B}$ 方向(z 方向,即 x_3 方向)上的分量为 $\mu_z=\boldsymbol{\mu}_B\cdot\boldsymbol{B}=\mu_B B\cos\theta$,其中 θ 为两矢量的夹角.

在外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 沿 $\boldsymbol{B}$ 的分量 μ_z 为

$$\begin{cases}\mu_z=|g|\dfrac{e}{2m}J_z=|g|\dfrac{e\hbar}{2m}m_J=|g|\mu_B m_j\\ m_j=-j,-j+1,\cdots,j-1,j\end{cases}\tag{3.88}$$

式中 J_z 为 $\boldsymbol{B}$ 方向的角动量 $J_z=\hbar m_j$;$|g|$ 为 Lande 因子,对特定的原子来说它是常数;m_j 为磁量子数,与 μ_z 的 $2j+1$ 个不同取向相对应,它有 $2j+1$ 个不同取值.j 的数值可取 $\left(0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},2,\frac{5}{2},\cdots\right)$,以与原子的电子数量及运动状态相对应.因之(3.88)式表示了原子磁矩在空间取向的量子化.于是,原子磁矩在磁场中的势能为

$$\varepsilon_p=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}=-\mu_z B=-|g|\mu_B m_j B\tag{3.89}$$

由于所求的总磁矩 $\boldsymbol{M}$ 是“外参量”(在统计力学里可以引入“外参量”是 Gibbs 首先于《Elementary Principles in Statistical Mechanics》一书中提出的),不能直接利用配分函数公式计算,即必须首先按 Boltzmann 分布计算磁矩分量的平均值 $\langle\mu_z\rangle$,然后根据 $M=N\langle\mu_z\rangle$ 得到投影于 z(即 x_3)方向的总磁矩 $\boldsymbol{M}$(被称为“磁化强度”).

为此,第一步,写出磁矩的分布为

$$\begin{aligned}n_{m_j}&=n_0\exp(-\beta\varepsilon)=n_0\exp(-\beta\varepsilon_p)\\&=n_0\exp(\beta|g|\mu_B m_j B)\end{aligned}\tag{3.90}$$

第二步,计算磁矩分量 μ_z 的平均值(注意:对量子状态,常用“求和”形式而不用积分形式),为

$$\langle\mu_z\rangle=\frac{\sum\limits_{m_j}\mu_z n_{m_j}}{\sum\limits_{m_j}n_{m_j}}=\frac{\sum\limits_{m_j}|g|\mu_B m_j\exp(\beta|g|\mu_B m_j B)}{\sum\limits_{m_j}\exp(\beta|g|\mu_B m_j B)}\tag{3.91}$$

从(3.91)式可以看出,n_0 以及原子的动能 ε_k(而 Hamiltonian 为 $\varepsilon=\varepsilon_k+\varepsilon_p$)的形式

均不影响$\langle \mu_z \rangle$的计算，因为它们同时出现在分子和分母上而被消去．这一"同时出现在分子和分母上而被消去"的情况以后还会遇到，值得重视和牢记．

于是，由(3.91)式的"分母"可知，顺磁性物质的"子配分函数"为

$$Z_1^E = \sum_{m_j} \exp(-\beta \varepsilon_p) = \sum_{m_j} \exp(\beta |g| \mu_B m_j B) \tag{3.92}$$

将(3.92)式代入(3.91)式中，得到磁矩分量的平均值$\langle \mu_z \rangle$

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\sum_{m_j} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \exp(\beta |g| \mu_B m_j B)}{Z_1^E} = \frac{\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_1^E}{\partial B}}{Z_1^E} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1^E}{\partial B} \tag{3.93}$$

令

$$x = j\beta |g| \mu_B B \tag{3.94}$$

则可将(3.92)式化为

$$\begin{aligned} Z_1^E &= \sum_{m_j} [\exp(x)]^{\frac{m_j}{j}} = \exp(-x) \sum_{m_j=-j}^{j} [\exp(x)]^{\left(\frac{m_j}{j}-1\right)} \\ &= \exp(-x) \sum_{n=0}^{2j} \left[\exp\left(\frac{x}{j}\right)\right]^n \end{aligned} \tag{3.95}$$

可以看出(3.95)式等号右边是一个等比级数，因而有

$$\begin{aligned} Z_1^E &= \frac{\exp(-x)\left[1 - \left(\exp\left(\frac{x}{j}\right)\right)^{2j+1}\right]}{1 - \exp\left(\frac{x}{j}\right)} = \frac{\left[\exp\left(\frac{2j+1}{2j}x\right) - \exp\left(-\frac{2j+1}{2j}x\right)\right]}{\exp\left(\frac{x}{2j}\right) - \exp\left(-\frac{x}{2j}\right)} \\ &= \frac{\sinh\left(\frac{2j+1}{2j}x\right)}{\sinh\left(\frac{x}{2j}\right)} \end{aligned} \tag{3.96}$$

此即顺磁性物质的"子配分函数"．

无"显关联"系统的 Boltzmann 统计中的常用配分函数可以总结于表 3.1．

表 3.1　无"显关联"系统的 Boltzmann 统计中的常用配分函数

	经典形式	量子形式
无势平动 Z^A	$Z^A = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$	
无势转动 Z^B	$Z^B = \left\{[\pi(I_1 I_2 I_3)]^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2}{\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}^N$	$Z^B = \left\{\sum_l (2j+1)\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2I}j(j+1)\right]\right\}^N$ $(j=0,1,2,\cdots)$

续表

	经典形式	量子形式
振动 Z^C	$Z^C=\left(\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right)^N$	$Z^C=\left[\frac{1}{2\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}\right]^{sN}$ (谐振子能量本征值为 $\varepsilon_i=\left(i+\frac{s}{2}\right)\hbar\omega$, $i=0,1,2,\cdots$; s 为谐振子的维数)
电子运动 Z^D	$Z^D=g_0$	$Z^D=g_0$
顺磁物质 Z^E		$Z^E=\left[\frac{\sinh\left(\frac{2j+1}{2j}x\right)}{\sinh\left(\frac{x}{2j}\right)}\right]^N$ $x=j\beta\vert g\vert\mu_B B$; $j=0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},2,\frac{5}{2},\cdots$
旋子 Z^F	$Z^F=\left[\frac{Vp_0^2}{2\pi^2\hbar^3}\left(\frac{2\pi m^*}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(-\beta\Delta)\right]^N$	

表中有关"旋子"的配分函数计算,可见下文(3.214)式.

3.3.6 应用:顺磁性物质的磁性

利用顺磁性物质的"子配分函数"Z_1^E,可以研究顺磁性物质的磁性.

1. Brillouin 函数

将(3.96)式代入(3.93)式,并利用(3.94)式,得到

$$\langle\mu_z\rangle=\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z_1^E}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial B}=\mu_B jB_j(x) \tag{3.97}$$

其中 $B_j(x)$被称为"Brillouin 函数",其定义式为

$$B_j(x)=\frac{2j+1}{2j}\coth\left(\frac{2j+1}{2j}x\right)-\frac{1}{2j}\coth\left(\frac{1}{2j}x\right) \tag{3.98}$$

2. 顺磁性物质的磁化强度

因为,顺磁性物质的"磁化强度"为

$$M=N\langle\mu_z\rangle=N\vert g\vert\mu_B jB_j(x) \tag{3.99}$$

故

$$\begin{aligned}M&=\frac{N}{\beta}\frac{\partial\ln Z_1^E}{\partial B}\\&=N\vert g\vert\mu_B\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\coth\left(\left(j+\frac{1}{2}\right)\beta\vert g\vert\mu_B B\right)-\frac{1}{2}\coth\left(\frac{1}{2}\beta\vert g\vert\mu_B B\right)\right]\end{aligned} \tag{3.100}$$

(3.100)式在以下两种极端情况下都与经典统计结果一致.不过,量子统计的结

果还给出,顺磁物质的磁化与磁量子数 j 有关.

讨论:

(1) 在高温弱磁场情况下,$x \ll 1$,有

$$\begin{cases} B_j(x) = \dfrac{j+1}{j}\left(\dfrac{x}{3}\right) \\ M = \dfrac{N\left[|g|\mu_B\sqrt{j(j+1)}\right]^2}{3k_B T}B \end{cases} \tag{3.101}$$

(3.101)式表明,顺磁性物质的磁化强度 M 与外磁场 B 成正比而与温度 T 成反比.这正好就是 Curie 定律(P. Curie,1859～1906)(Curie 定律原来形式是 $\langle M\rangle \approx \dfrac{2}{3}\left(\dfrac{N\mu_B^2}{k_B T}\right)B$,相当于在(3.101)式中取 $j=1$).

(2) 在低温强磁场情况下,$x \gg 1$,特别是 $x \to \infty$,有

$$\begin{cases} B_j(x) = 1 \\ M = N|g|\mu_B j \end{cases} \tag{3.102}$$

(3.102)式表明,此时所有原子磁矩都趋向外磁场方向,亦即达到"饱和状态".

若画出顺磁性物质磁矩的实验值与理论值的比较情况图,则可以看出在相当宽的 $\dfrac{B}{T}$ 值范围内两者都符合得相当好.这是经典统计力学理论所不能达到的.

3.3.7　应用:负绝对温度状态

"负绝对温度状态"概念的提出者,一般认为是 N. F. Ramsey(Phys. Rev.,1956,103(1):20～28)和 L. D. Landau."负绝对温度状态"按道理应当说是一种非平衡过程中的状态,并应当用"非平衡态统计力学"方法来处理.但若引入"负绝对温度"的概念后可能会使关于这种状态的描述显得更为清晰简单(尽管对"负绝对温度"的概念不好直观理解甚至会造成误解),并因此可将其化为"平衡态统计力学"问题来处理.实际上,早在 1949 年,Lars Onsager(1903～1976)就已引入了"二维理想流体的负温度平衡"和"奇异 Euler 解的不规则能量耗散"的概念.1951 年 E. M. Purcell(1912～　)和 R. V. Pound 通过对氟化锂(LiF)晶体核自旋系统的实验,确定了"负绝对温度的状态";1956 年 N. F. Ramsey 对"负绝对温度"的存在条件及其特性用量子统计又作了进一步的阐述.Ramsey 证明了:"若热力学系统的熵不是其内能的一个单调增加的函数,则只要 $\left(\dfrac{\partial S}{\partial E}\right)_N$ 为负它就具有负温度.负温度比正温度热."Landau 所阐明的"负温度"则略有不同.在其名著《Statistical Physics I》(Pergamon Press,London,1958;中译本,《统计物理学 I》,人民教育出版社,北京,1964)一书中,Landau 说道:"我们考虑由于电介质的顺磁性所引起的某些特殊现象.此时这些动量矩之间的相互作用引起一个新的'磁'能谱的出现,叠加在正常的电介质能谱

上……这可以看作原子磁矩固定在格点上，并且彼此相互作用的集合作为一个孤立系统……相互作用磁矩既可以具有正的温度，也可以具有负的温度……当温度 $T=0$ 时，系统处于它的最低的量子态，而它的熵等于零."由此构建出了关于“负绝对温度”的理论.

1. 核自旋系统的负绝对温度状态

设有 N 个自旋为 $\frac{1}{2}\hbar$、磁矩为 $\boldsymbol{\mu}_B$ 的粒子处于外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中时，粒子只有与 $\boldsymbol{B}$ 平行或反平行两个非简并的自旋态，其相应的能量为

$$\begin{cases}\varepsilon_- = -\mu_B B & (\boldsymbol{\mu}_B \text{ 与 } \boldsymbol{B} \text{ 同向，低能级}) \\ \varepsilon_+ = +\mu_B B & (\boldsymbol{\mu}_B \text{ 与 } \boldsymbol{B} \text{ 反向，高能级})\end{cases} \tag{3.103}$$

系统的内能为 $E=(N_+ - N_-)\varepsilon$. 对应的粒子数分别为 N_+ 和 N_-，而 $N_+ + N_- = N$，于是

$$N_\pm = \frac{N}{2}\left(1 \pm \frac{E}{\varepsilon_+ N}\right) \tag{3.104}$$

因而可以将该系统视为粒子运动形式只有自旋取向变化的“理想气体”，如图 3.1 所示.

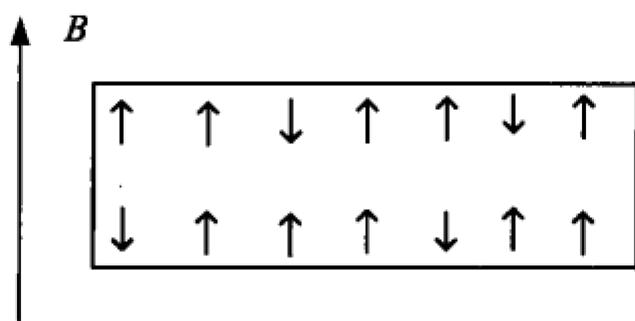


图 3.1 在外磁场 B 中的核自旋系统

因为此系综的配分函数是

$$Z = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

而熵与配分函数之间的关系是

$$S = k_B\left(\ln Z - \beta\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}\right)$$

所以，由

$$\begin{cases}Z(N,\beta) = Z(N_+,\beta)\cdot Z(N_-,\beta) \\ Z(N_+,\beta) = \left[\frac{eV}{N_+}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N_+} \\ Z(N_-,\beta) = \left[\frac{eV}{N_-}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N_-}\end{cases} \tag{3.105}$$

可得

$$S = -Nk_B\left[\frac{1}{2}\left(1+\frac{E}{N\varepsilon}\right)\ln\left(1+\frac{E}{N\varepsilon}\right)+\frac{1}{2}\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\ln\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\right]+\frac{5}{2}Nk_B$$

$$+Nk_B\ln\left(\frac{N}{2}\right)+Nk_B\ln V+\frac{3}{2}Nk_B\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) \tag{3.106}$$

由(3.106)式可见，该系统的熵是总能量 E 的偶函数，其变化关系如图 3.2 所示.

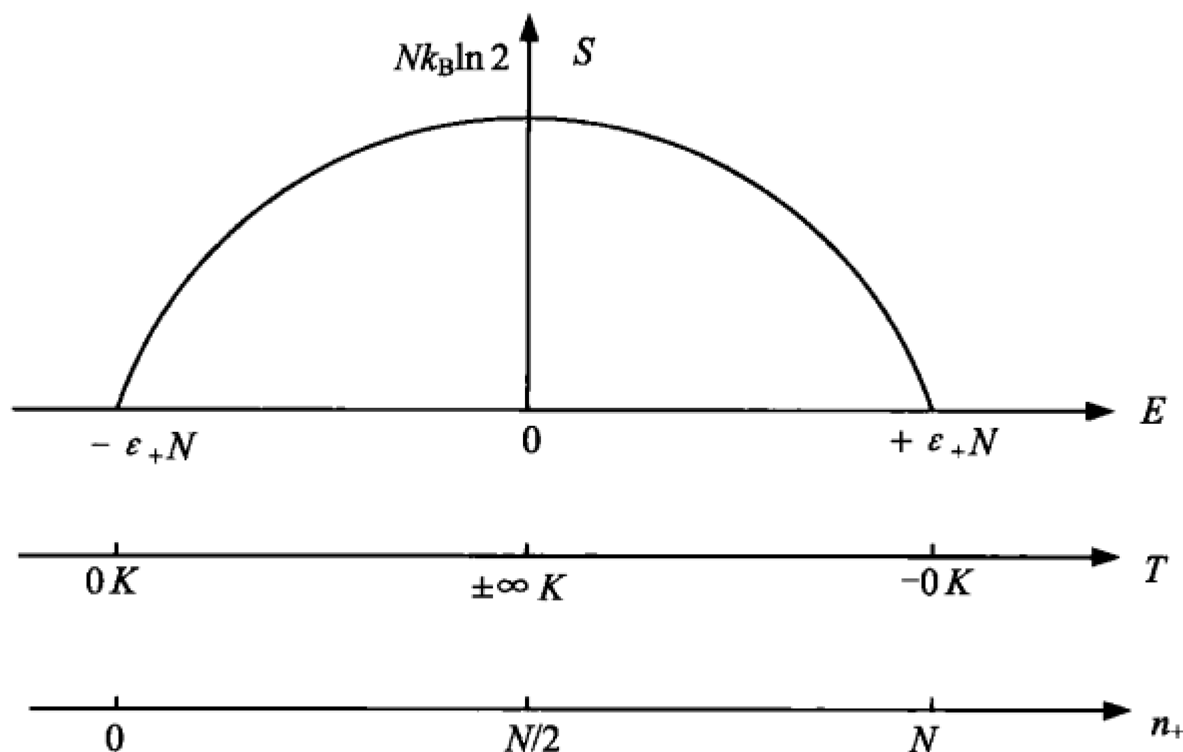


图 3.2　核自旋系统的熵

从而可得

$$\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}=\frac{k_B}{2\varepsilon}\ln\left(\frac{N\varepsilon-E}{N\varepsilon+E}\right)=\frac{k_B}{2\varepsilon}\ln\left(\frac{N_+}{N_-}\right) \tag{3.107}$$

讨论：

(1) (3.107)式给出的 T-E 关系，由图 3.2 中的第二个横坐标所表示.从图中可见，当 $E<0$ 时 S 的斜率为正，所以 T 值为正；而当 $E>0$ 时则出现 T 为负的相反结果.若将 $\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}$ 当作绝对温度的定义式，则 $E>0$ 的区域就都属于负绝对温度状态.

(2) 与此同时，还可以根据(3.104)式用第三个横坐标表示高能级粒子数 N_+ 与总能量 E 之间的关系.此关系式表明在正温区内 N_+ 随着温度 T 的升高而增加，至 $T=+\infty$ 时达到 $N_+=\frac{N}{2}$.于是，在正温区内 N_+ 总小于低能级粒子数 N_-；而在负温区内，温度 T 从 $-\infty$ 增加到 -0 K 时，对应的 N_+ 值将由 $\frac{N}{2}$ 增加到 N，所以它总大于 N_-.

(3) 在热平衡条件下只可能实现“正温度状态”.而“负温度状态”则需要通过特别的方法来实现.

Purcell 和 Pound 在实验中先将磁场 $B=100$ Oe(Oersted)重的核自旋系统(LiF

晶体)调至约 5 K 的“热平衡状态”(所以 $N_- > N_+$),然后在 0.2 μs 的时间内将磁场迅速反转成 $B = -100$ Oe. 由于核自旋的进动周期很大(约 1 μs),不可能随磁场同时反转,原来自旋与 $\boldsymbol{B}$ 同向的多数粒子变成与 $\boldsymbol{B}$ 反向,因而出现高能级粒子数大于低能级粒子数的“负温度状态”(实验中约 −10 K). 由于核自旋与晶格交换能量达到平衡的弛豫时间约需 5 分钟,而核自旋互相交换光子达到平衡的弛豫时间仅为 10 μs,因而这些“负温度状态”可以保持 5 分钟时间左右.

由此可见,“负温度”只是非稳定系统局部出现的一种短暂的“平衡态”.

2. 多能级系统的负绝对温度状态

设 N 个粒子组成一“定域系”,粒子的能量为有限多的能级,各能级的简并度均为 $g=1$,即

$$\varepsilon_i = i\varepsilon_0 \quad (i = 0,1,2,\cdots,n-1) \tag{3.108}$$

式中 n 为能级“粒子占有数”. 则由 Boltzmann 分布得到粒子的配分函数为

$$Z_1 = \sum_{i=0}^{n-1} \exp(-\beta\varepsilon_i) = \frac{1-\exp(-n\beta\varepsilon_0)}{1-\exp(-\beta\varepsilon_0)} \tag{3.109}$$

所以系统的平均能量 $\langle\varepsilon\rangle$ 和熵 S 分别为

$$\begin{cases} E = \langle\varepsilon\rangle = -\dfrac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = N\varepsilon_0\left[\dfrac{1}{\exp(\beta\varepsilon_0)-1} - \dfrac{n}{\exp(n\beta\varepsilon_0)-1}\right] \\ S = k_B\left(\ln Z - \beta\dfrac{\partial \ln Z}{\partial\beta}\right) \\ \quad = Nk_B\left[\ln\dfrac{1-\exp(-n\beta\varepsilon_0)}{1-\exp(-\beta\varepsilon_0)} + \dfrac{\beta\varepsilon_0}{\exp(\beta\varepsilon_0)-1} - \dfrac{n\beta\varepsilon_0}{\exp(n\beta\varepsilon_0)-1}\right] \end{cases} \tag{3.110}$$

令 $x = -\beta\varepsilon_0$,上两式可被改写成

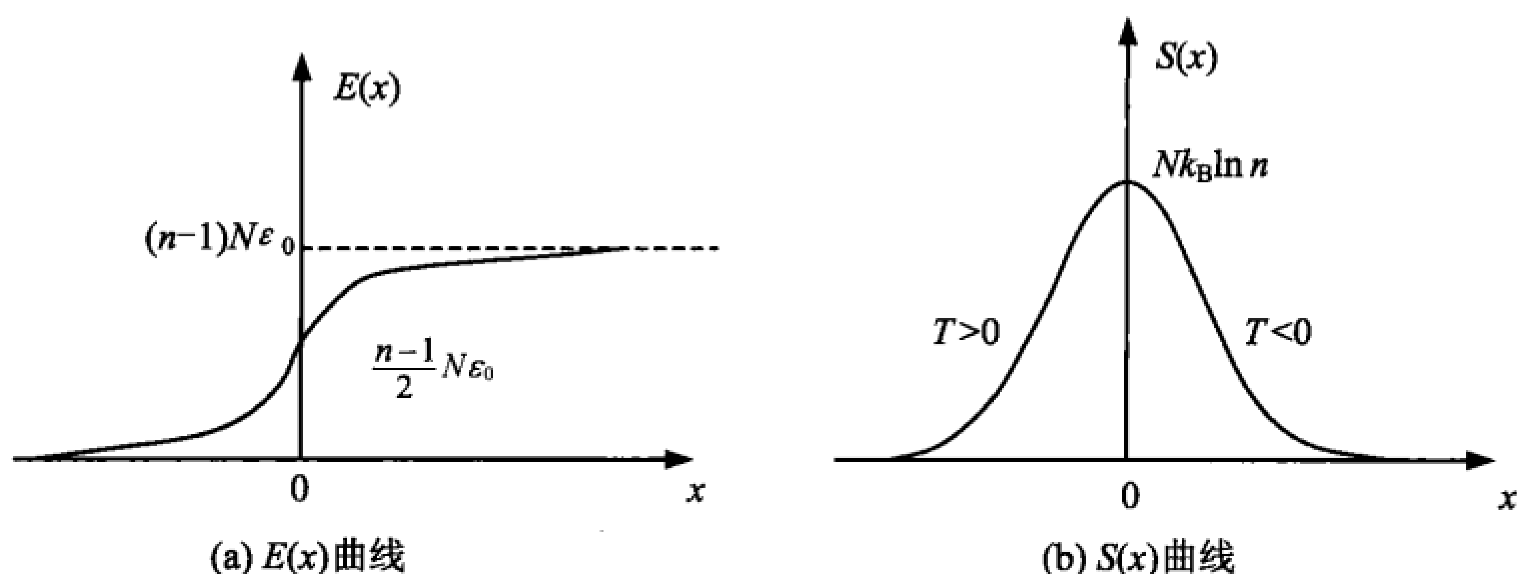
$$\begin{cases} E = \langle\varepsilon\rangle = N\varepsilon_0\left[\dfrac{1}{\exp(-x)} - \dfrac{n}{\exp(-nx)-1}\right] \\ S = Nk_B\left[\ln\dfrac{1-\exp(nx)}{1-\exp(x)} - \dfrac{x}{\exp(-x)-1} + \dfrac{nx}{\exp(-nx)-1}\right] \end{cases} \tag{3.111}$$

由此得到图 3.3 所示的关系曲线.

根据关系式

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial\langle\varepsilon\rangle}\right)_N = \frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial x}\right)_N}{\left(\dfrac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial x}\right)_N} \tag{3.112}$$

可以看出,在 $-\infty < x < 0$ 的区间内 $\left(\dfrac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial x}\right)_N > 0$, $\left(\dfrac{\partial S}{\partial x}\right)_N > 0$,因而温度 $T>0$,所以属于正温区;而在 $0 < x < +\infty$ 的区间内,由于 $\left(\dfrac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial x}\right)_N > 0$, $\left(\dfrac{\partial S}{\partial x}\right)_N < 0$,故温度 $T<0$,因而属于负温区. 由于按照 Boltzmann 的统计分布关系,“粒子占有数”是



(a) $E(x)$曲线　　(b) $S(x)$曲线

图 3.3　n 能级"粒子占有数"系统的关系曲线

$$n_i = \exp(-\eta-\beta\varepsilon_i)=\frac{N}{Z_1}\exp(-\beta\varepsilon_i) \tag{3.113}$$

因而得到两个能级"粒子占有数"的比值为

$$\frac{n_2}{n_1}=\exp[-\beta(\varepsilon_2-\varepsilon_1)]=\exp\left[-\frac{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{k_B T}\right] \tag{3.114}$$

式中 n_1 为低能级的"粒子占有数"，n_2 为高能级的"粒子占有数".

讨论：由此可见，在正温区中若 $\varepsilon_1<\varepsilon_2$，则 $n_1>n_2$. 这就表示低能级的"粒子占有数"大于高能级的"粒子占有数". 在负温区中系统能量在$\frac{N-1}{2}N\varepsilon_0$ 至 $(N-1)N\varepsilon_0$ 的范围内，实际上是"不稳定过程"中的状态. 按照(3.114)式，若 $\varepsilon_2>\varepsilon_1$，则 $n_2>n_1$，即高能级的"粒子占有数"大于低能级的"粒子占有数". 这与热平衡条件下的正常分布规律相反.

因此，通常称"负温度"的粒子占有数分布情况为"粒子数反转态".

3. 关于负绝对温度状态的一般性讨论

(1) 负绝对温度状态存在的条件

1956 年 Ramsey 指出负温度存在的 3 个条件是：

① 系统内部能达到平衡，因而可以用温度来进行描述；

② 系统的能量有一个上限；

③ 系统与外界是绝热的.

从以上两例可以看出这些条件都是必不可少的.

(2) "粒子反转态"概念对激光发生过程的分析

现以四能级"激光系统"为例，说明负绝对温度的意义.

① 这类激光器的工作物质为钕离子Nd^{+3}，其能级分布如图 3.4 所示. 在激励信号 W_{14}的作用下大量Nd^{+3}粒子将跃迁到能带 E_4 能级中. 粒子在 E_4 能级中维持的时间极短(约 10^{-7}s).

② 它们通过与其他粒子的碰撞过程很快地(无辐射地)跃迁到 E_3 能级. E_3 能级是一种"亚稳态",能维持较长的时间(约 10^{-3}s),而 E_2 能级几乎是空的(即粒子数 $n_2 \approx 0$). 因此有效地实现了大量粒子(设为 n_3)集居到 E_3 能级上的粒子数"反转态".

③ 最后,这些粒子同时从 E_3 能级跃迁到 E_2 能级,因而发出相干性很好的频率为 ν_{32} 的激光. 显然,在 ν_{32} 频率产生前的"亚稳态"是 $n_3 \gg n_2$,这就是"粒子数反转"的"负温度状态".

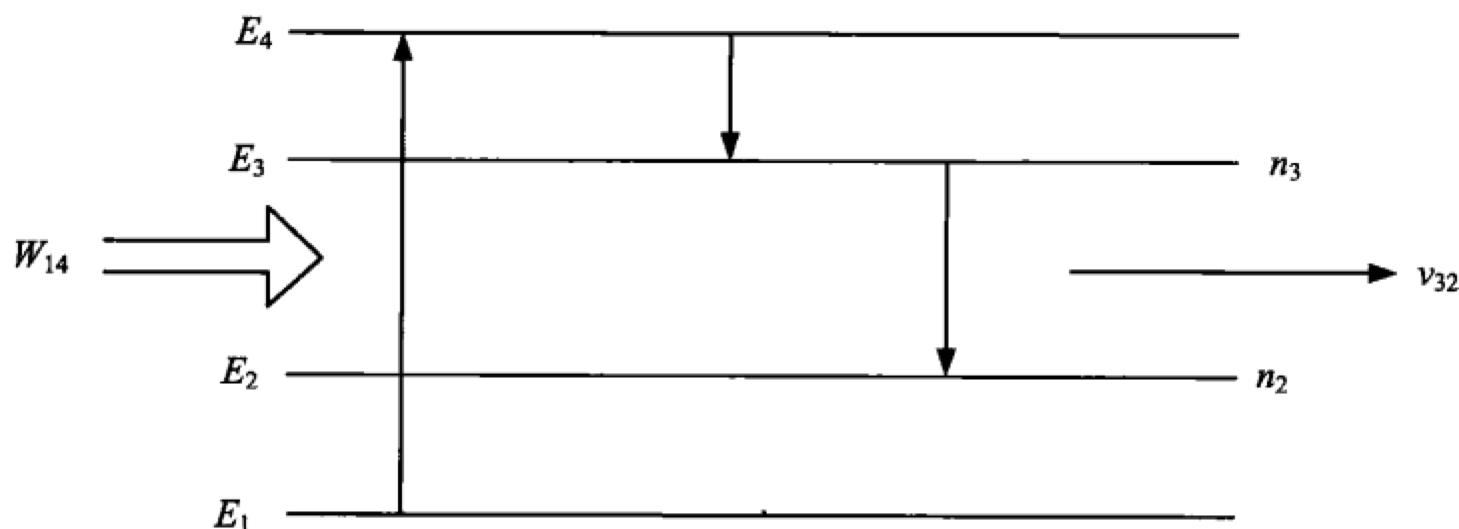


图 3.4 四能级图

(3) 负绝对温度理论的奇怪结论

由"负温度"理论可以得到一些奇怪结论:

① "温度 $T=-\infty$ 与温度 $T=+\infty$ 在物理上是恒等的. 这两种温度对系统给出相同的分布和相同的热力学量值."在 Landau 的同一本《Statistical Physics》书中的另一处,他就证明过:温度必须是正的 $T>0$,这岂非自相矛盾. 在数学上,$T=+\infty=-\infty$ 也是不可理解的.

② "系统能量的继续增加相当于温度从 $T=+\infty$ 继续升高",并且"熵单调地下降". 这需要超高的想象力!

③ "当 $T=0_-$ 时,能量达到它的最大值,而熵重新变成 0. 这时系统处于它的最高量子态."这似乎服从 Nernst 定理(W. H. Nernst, 1864～1941),但是其中"$T=0$ 时热量为 0,而 $T=0_-$ 时它具有最高量子态"不知如何理解,$T=0=T=0_-$ 不知如何能够成立.

④ "负温度的区域并不位于绝对零度之下,而是位于无限大温度之上",即"负温度比正温度更高". 不知在说些什么!

(4) 如果负绝对温度状态成立则热力学第二定律的"Kelvin 说法"必须进行修改

"负温度"的概念除了应用于核自旋系统、激光器之外,还可以用于顺磁性物质、微波量子放大器等课题. 以上分析表明热力学系统在平衡态下的能量有最高极限值 E_{max} 时,对应的"正温度"值将是无穷大,而粒子数"反转状态"实际上是系统能量高出

E_{max}时的“非平衡状态”.所以“负温度”是越过 $T=-\infty$ K 的一种温度状态.

这种状态与“正温度”描述的平衡态格格不入,从而引发了对“负绝对温度”下的热力学规律的进一步讨论.

“负温度”热力学的基本概念和定律大多数都与“正温度”的一样,但热力学第二定律的“Kelvin(W. Thomson)说法”须要改变.

因为“负温度”只不过是高于“正温度”的状态,所以系统对应的内能、系统与外界交换的热量等概念并没有改变,因而热力学第一定律仍然成立.

同样对热力学第二定律“Clausius 说法”,熵增加原理也仍然适用.但是“负温度”系统只可能自动地从 -0 K 下降到 $-\infty$ K,因此第二定律的“Kelvin 说法”应被修改为:“不可能从‘正温热源’取热使之完全转变成功,或者作功把热能传给一个‘负温度热源’而不产生其他影响.”

热力学第三定律也不会改变,因为 $T=+0$ K 或 $T=-0$ K 实际上都是不可能达到的,所以可以一般地表示为 $\lim\limits_{T\to\pm 0} S=0$.

当然,对“负温度”的概念,至今仍然没有达成共识.修改热力学第二定律的“Kelvin 说法”只是一部分人的一厢情愿.为了保持热力学定律的纯洁性,另一部分人宁可回到“非平衡态统计力学”的处理方法.

3.3.8 “多原子分子”气体的热容量

1. 理论:配分函数和热容量

若由原子、分子组成的“多原子分子”理想气体都满足 $\exp(\alpha)\gg 1$ 的条件,则此气体遵从 Boltzmann 统计.

“多原子分子”理想气体的配分函数是

$$Z=\left(\frac{e}{N}\right)^N Z^A\cdot Z^B\cdot Z^C\cdot Z^D \tag{3.115}$$

其中

$$\begin{cases}\left(\dfrac{e}{N}\right)^N Z^A=\left[\dfrac{eV}{N}\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N\\ Z^B=\left(\dfrac{2I}{\gamma\beta\hbar^2}\right)^N\\ Z^C=\left[\prod\limits_{i=1}^{n}\dfrac{1}{2\sinh\left(\dfrac{1}{2}\beta\hbar\omega_i\right)}\right]^N\\ Z^D=g_0^N\end{cases} \tag{3.116}$$

而 γ 是“对称因子”,即分子在空间的完全转动中存在的不可分辨的位形数目.例如对异核双原子分子的 $\gamma=1$,对等腰三角形分子(H_2O、SO_2 等)及对轴对称的线性分子(CO_2 等)的 $\gamma=2$,对棱锥形分子(NH_3 等)的 $\gamma=3$,等等.在求经典转动配分函数

时必须除以 γ 以舍去由位形相同引起的重复积分，除以 γ 的结果不会改变气体的内能与比热值，但是对气体的自由能和熵等热力学量却有影响. n 是“振动模式的数目”，它与“简正振动”的数目有关. 于是

$$Z=\left[g_0\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\left(\frac{2I}{\gamma\beta\hbar^2}\right)\cdot\prod_{i=1}^{n}\frac{1}{2\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i\right)}\right]^N$$

$$=\left[\frac{2\mathrm{e}g_0VI}{\gamma(\beta\hbar^2)^{\frac{5}{2}}}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\prod_{i=1}^{n}\frac{1}{2\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_i\right)}\right]^N \tag{3.117}$$

由 $S=Nk_{\mathrm{B}}\left(\ln Z_1-\beta\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}\right)$可求得各部分的熵分别为

$$\begin{cases}S^A=Nk_{\mathrm{B}}\left[\ln\frac{V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}+\frac{5}{2}\right]\\ S^B=Nk_{\mathrm{B}}\left[\ln\frac{2I}{\gamma\beta\hbar^2}+1\right]\\ S^C=Nk_{\mathrm{B}}\sum_{i=1}^{n}\left\{-\ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega_i)]+\frac{\beta\hbar\omega_i}{\exp(-\beta\hbar\omega_i)-1}\right\}\\ S^D=Nk_{\mathrm{B}}\ln g_0\end{cases} \tag{3.118}$$

其次，气体内能为

$$E=-N\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z^D+\ln Z^A+\ln Z^B+\ln Z^C)$$

$$=N\left\{\frac{3}{2\beta}+\frac{1}{\beta}+\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\hbar\omega_i}{2}+\frac{\hbar\omega_i}{\exp(\beta\hbar\omega_i)-1}\right]+0\right\}$$

$$=\frac{N}{\beta}\left\{\frac{5}{2}+\sum_{i=1}^{n}(\beta\hbar\omega_i)\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_i)-1}\right]\right\} \tag{3.119}$$

所以等容热容量为

$$C_V=\frac{\partial E}{\partial T}=Nk_{\mathrm{B}}\left\{\frac{5}{2}+\sum_{i=1}^{n}(\beta\hbar\omega_i)^2\frac{\exp(\beta\hbar\omega_i)}{[\exp(\beta\hbar\omega_i)-1]^2}\right\} \tag{3.120}$$

从而它的等压热容量为

$$C_P=C_V+Nk_{\mathrm{B}}=\frac{7}{2}Nk_{\mathrm{B}}+\sum_i Nk_{\mathrm{B}}(\beta\hbar\omega_i)^2\frac{\exp(\beta\hbar\omega_i)}{[\exp(\beta\hbar\omega_i)-1]^2} \tag{3.121}$$

2. 应用：物理学方面的讨论

(1) 由于 $Z^e=g_0$，因而电子运动对热容量的贡献是

$$C_V^D=0 \tag{3.122}$$

这就解释了电子运动不遵守经典的能量均分定理的原因.

(2) 理想气体的 mol 平动热容量(mol 热容量就是"比热")等于 $c_V^A=\frac{3}{2}N_Ak_B=\frac{3}{2}R$ 的结论与实验结果是一致的.

(3) 若定义气体分子每个"振动模式"的"振动特征温度"为 Θ^C,

$$\Theta^C=\frac{\hbar\omega}{k_B} \tag{3.123}$$

则气体每个"振动模式"的振动热容量为

$$C_V^C=\frac{\partial E^C}{\partial T}=Nk_B\left(\frac{\Theta^C}{T}\right)^2\frac{\exp\left(\frac{\Theta^C}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta^C}{T}\right)-1\right]^2} \tag{3.124}$$

① 所以在常温下 $T\ll\Theta^C$,即 $x=\frac{\Theta^C}{T}\gg1$,或 $e^x-1\approx e^x$. 因此由(3.124)式可以得到室温下的气体振动 mol 热容量为

$$C_V^C\approx Nk_Bx^2e^{-x}\approx0 \tag{3.125}$$

产生这个结果的原因是由于根据(3.119)式得到的能级间隔为 $E_k-E_{k-1}=\hbar\omega$,故 $k_B\Theta^C\sim\hbar\omega$,这表明气体的振动特征温度 Θ^C 正是使分子振动发生能级跃迁所需要的加热温度. 正因为常温加热不足以产生振动的跃迁,所以常温加热时它对热容量的贡献为零.

② 只有当 $T\gg\Theta^C$ 时,由(3.124)式得到

$$\lim_{T\to\infty}C_V^C=\lim_{x\to0}Nk_B\left(\frac{x}{e^x-1}\right)^2e^x=Nk_B \tag{3.126}$$

这就使高温下的热激发引起了振动跃迁,此时才满足能量均分定理.

(4) 多原子分子其振动,可归结为若干个独立的简正振动的模式. 每个振动模式都有一定的频率,设为$\frac{\omega_i}{2\pi}$,其振动能量都可按(3.119)式中的有关部分计算,因此,由(3.124)式可得到多原子分子的振动热容量为

$$C_V^C=Nk_B\sum_{i=1}\left\{\left(\frac{\Theta_i^C}{T}\right)^2\frac{\exp\left(\frac{\Theta_i^C}{T}\right)}{\left[1-\exp\left(\frac{\Theta_i^C}{T}\right)\right]^2}\right\} \tag{3.127}$$

式中 $\Theta_i^C=\frac{\hbar\omega_i}{k_B}$是第 i 个振动模式的特征温度. 式中振动频率 ω_i 则由分子光谱确定.

(3.124)式及(3.127)式的正确性亦已为实验所证实.

(5) 关于分子转动的热容量,可以分异核双原子分子的转动、同核双原子分子的转动和多原子分子的转动几种情况来讨论.

① 异核双原子分子(两个不相同原子构成的分子)的转动

它可用一个转动惯量 I 的等效转子表示.量子力学给出了转子第 j 个转动能级的能量和"简并度"分别为

$$\begin{cases} \varepsilon_j^B = j(j+1)\dfrac{\hbar^2}{2I} \\ g_j^B = 2j+1 \end{cases} \quad (j = 1,2,\cdots) \tag{3.128}$$

若定义转动特征温度为 $\Theta^B = \dfrac{\hbar^2}{2Ik_B}$(见(3.75)式),则由(3.74)式可得 1 个分子的转动配分函数为

$$Z_1^B = \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\exp\left[-j(j+1)\frac{\Theta^B}{T}\right] \tag{3.129}$$

一般来说,双原子分子气体的转动特征温度的量级约为 10 K.

(ⅰ)因此在常温和高温下,即 $T \gg \Theta^B$ 时,转动态可用连续谱表示(参阅例 3.10 和例 3.11),于是有

$$Z_1^B = \int_0^{\infty}(2j+1)\exp\left[-j(j+1)\frac{\Theta^B}{T}\right]\mathrm{d}j = \frac{T}{\Theta^B} \tag{3.130}$$

利用

$$E^B = -\frac{\partial \ln Z^B}{\partial \beta} = -N\frac{\dfrac{\partial}{\partial T}\ln Z_1^B}{\dfrac{\partial \beta}{\partial T}} = Nk_BT \tag{3.131}$$

可得到

$$C_V^B = \frac{\partial E^B}{\partial T} = Nk_B \tag{3.132}$$

或

$$c_V^B = N_Ak_B = R \tag{3.133}$$

这正是分子转动自由度为 2 时的经典比热(mol 热容量)值.

(ⅱ)当 $T \ll \Theta^B$ 时,可以保留(3.129)式右边的前几项(见(3.76)式),即

$$Z_1^B \approx 1 + 3\exp\left(-\frac{2\Theta^B}{T}\right) + 5\exp\left(-\frac{6\Theta^B}{T}\right) \tag{3.134}$$

于是得到

$$C_V^B \approx 12Nk_B\left(\frac{\Theta^B}{T}\right)^2\exp\left(-\frac{2\Theta^B}{T}\right) \tag{3.135}$$

这表明当 T 趋于 0 K 时双原子气体的热容量将按指数规律变为零.

(ⅲ)若温度 T 与 Θ^B 可比较时,则(3.129)式右边级数收敛很慢,致使计算不便.此时可借助 Euler-MacLaurin 公式(C. MacLaurin,1698~1746)

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) = \int_0^{\infty} f(x)\mathrm{d}x + \frac{1}{2}[f(0)+f(\infty)] - \frac{1}{12}[f'(0)-f'(\infty)] + \frac{1}{720}[f'''(0)-f'''(\infty)] - \frac{1}{30240}[f^{(5)}(0)-f^{(5)}(\infty)] + \cdots \tag{3.136}$$

式中

$$f(j) = (2j+1)\exp\left[-j(j+1)\frac{\Theta^B}{T}\right] \tag{3.137}$$

可将(3.129)式变换为

$$Z_1^B = \frac{T}{\Theta^B} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15}\cdot\frac{\Theta^B}{T} + \frac{4}{315}\left(\frac{\Theta^B}{T}\right)^3 + \cdots \tag{3.138}$$

因而算得相应的转动热容量为

$$C_V^B = Nk_B\left\{1 + \frac{1}{45}\left(\frac{\Theta^B}{T}\right)^2 + \frac{16}{945}\left(\frac{\Theta^B}{T}\right)^3 + \cdots\right\} \tag{3.139}$$

利用以上结果可以得到转动 mol 热容量随温度变化的关系.图 3.5 表示了这个关系曲线.

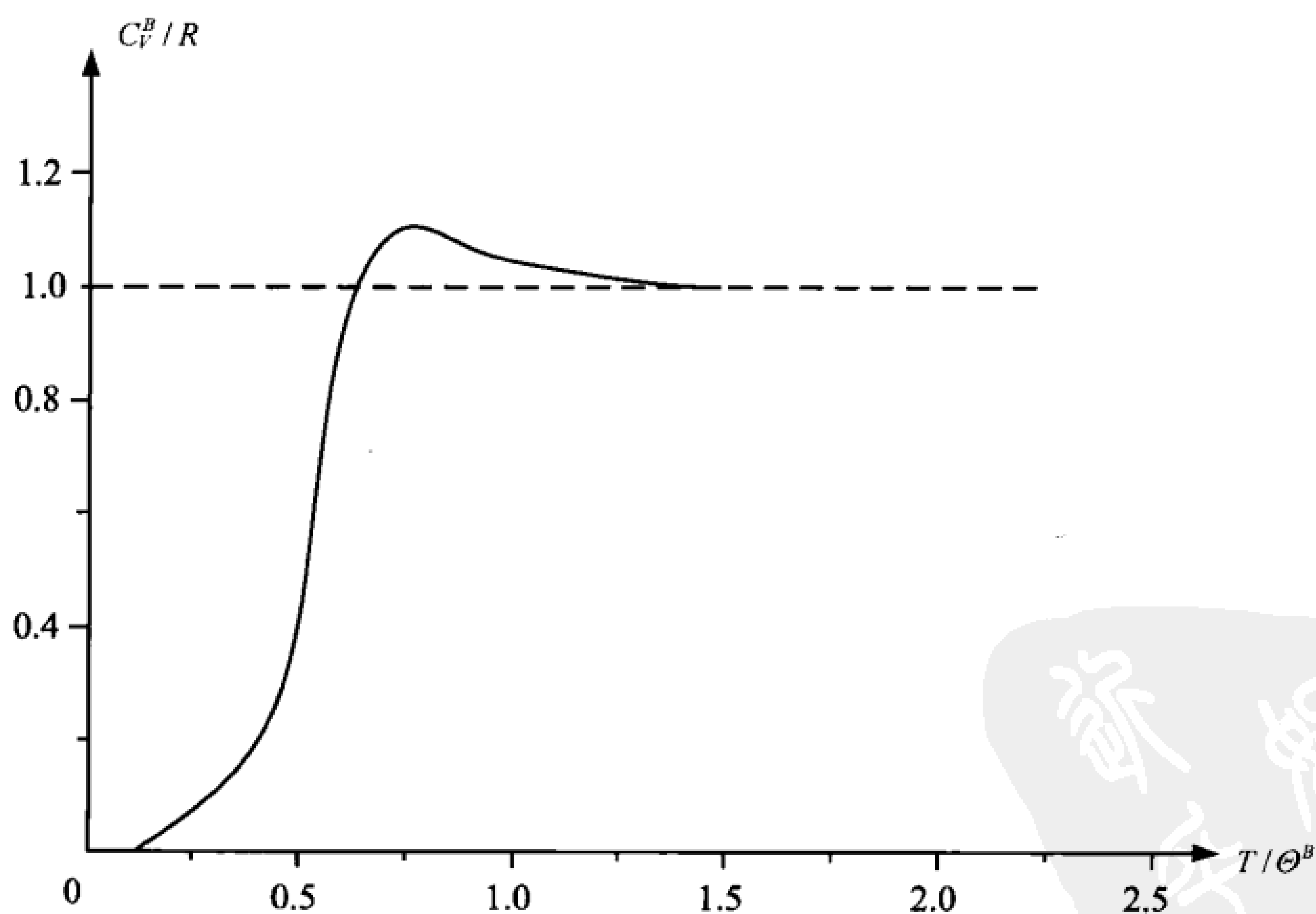


图 3.5　异核双原子气体的转动比热曲线

② 同核双原子分子(两个相同原子构成的分子)的转动

在这种情况下,必须考虑分子的对称性的影响.

同核分子用球坐标表示的转子中,φ 角的取值范围只是 0 至 π,而 $\pi\to2\pi$ 的状态与 $0\to\pi$ 完全一样.因而按经典统计计算的配分函数在数值上应比异核分子小一半.

故而由计算得到的能量和比热值与异核分子气体仍是一样的.但当温度相当低时,按照量子统计的方法就必须考虑两原子相互交换下“波函数”对称与反对称的要求.

因此,转动配分函数(3.129)式的“和式”中量子数 j 的奇数和偶数必须分开,因为其中一个为对称的“波函数”,另一个则是反对称的“波函数”.

具体如何确定又与原子是 Fermi 粒子还是 Bose 粒子有关.

(ⅰ) 例如氢分子是 Fermi 粒子(氢核)组成的同核双原子分子,其总波函数必须是反对称的.为此,若两氢原子核自旋平行(称为正氢分子)则 j 只能取奇数值,对应的正氢转动配分函数则为

$$Z_1^{Bo} = \sum_{j=1,3,\cdots} (2j+1)\exp\left[-j(j+1)\frac{\Theta^B}{T}\right] \tag{3.140}$$

若两核自旋反平行(称为仲氢分子),j 必须取偶数值,因此仲氢转动配分函数为

$$Z_1^{Bp} = \sum_{j=0,2,4,\cdots} (2j+1)\exp\left[-j(j+1)\frac{\Theta^B}{T}\right] \tag{3.141}$$

正氢与仲氢相互转变的几率很小,两者成分比较稳定.在 $T<100$ K 的条件下,正氢占 $\frac{3}{4}$,仲氢占 $\frac{1}{4}$.所以氢气的转动热容量为

$$C_V^B = \frac{3}{4}C_V^{Bo} + \frac{1}{4}C_V^{Bp} \tag{3.142}$$

式中 C_V^{Bo} 与 C_V^{Bp} 可分别由(3.140)式与(3.141)式算出.

(ⅱ) Bose 粒子组成的同核双原子分子的实例是氘分子 D_2(D 为氢的同位素).

按照总波函数必须对称的要求,正氘应取 j 为偶数,仲氘应取 j 为奇数.

在特定的条件下,正氘占 $\frac{2}{3}$,仲氘占 $\frac{1}{3}$.

同样可以得到它的热容量为

$$C_V^B = \frac{2}{3}C_V^{Bo} + \frac{1}{3}C_V^{Bp} \tag{3.143}$$

以上结果与实验相符合.这说明了核自旋状态对气体热性质影响的真实性.

③ 多原子分子的转动

由于多原子分子的转动惯量 I 都相当大,因而即使在相当低的温度下仍有 $\Theta^B \ll T$.于是都可按照经典统计计算.由于其转动自由度为 3,故多原子分子的转动热容量为

$$C_V^B = \frac{3}{2}Nk_B \tag{3.144}$$

应该注意的是,多原子分子的转动与同核双原子分子一样也会出现不可分辨的空间位形.

以上的统计力学理论很好地解释了气体热容量的性质.一般而言,按量子理论

的观点，当气体被加热时分子得到的能量 $k_B T$ 只有在达到能级间隔的差值后才有可能被吸收而发生跃迁.

这个过程的宏观表现就是气体的热容量.

其中双原子分子气体的比热(或热容量)特性最为典型.

在低温下热激发不足以使分子的转动和振动发生跃迁，所以这两种运动的自由度是“冻结”的. 因而低温下气体只有平动跃迁的比热，即 $c_V = c_V^A = \frac{3}{2}R$.

在常温下分子的转动开始“解冻”而可以跃迁，因而 $c_V = c_V^A + c_V^B = \frac{5}{2}R$.

在高温下分子的振动才可能因被加热发生跃迁，这时 $c_V = c_V^A + c_V^B + c_V^C = \frac{7}{2}R$.

上述比热与温度的关系完全符合实验事实.

3.3.9 Einstein 固体热容量理论

由经典统计得到的固体比热 $c_V = 3R$(或热容量 $C_V = 3Nk_B$)是一个常数. 此结论只有在高温条件下的实验结果中才是对的. 真实的情况是，随着温度的下降，固体比热不断减小并趋于零. 为了从理论上解决这一问题，Einstein 首先用量子论的概念计算了固体热容量(1907 年).

Einstein 的理论中使用的是最为简单的“量子谐振子”的模型. 虚拟的“量子谐振子”组成“多体”“理想气体”. 他假设固体中的 $3N$ 个独立简正振动圆频率都为 ω，每个振动的能量按量子力学的公式取值为

$$\varepsilon_i = \left(i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (i = 0,1,2,\cdots) \tag{3.145}$$

因为是“定域系”问题，这些振动遵循 Boltzmann 分布，所以其系统配分函数为(“简并度”$g = 1$)

$$\begin{aligned} Z_1^C &= \sum_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_i) = \sum_{i=0}^{\infty} g_i \exp\left[-\beta\left(i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right] \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\sum_{i=0}^{\infty}[\exp(-\beta\hbar\omega)]^i = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)} \end{aligned} \tag{3.146}$$

由此得到每个简正振动的平均能量为

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1^C = \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} + \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{3.147}$$

固体的晶格振动(若不考虑它们之间的相互关联的话)等效于 $3N$ 个简正振动，所以固体(系综)的平均内能为

$$E = 3N\langle\varepsilon\rangle = \frac{3N\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} + E_0 \tag{3.148}$$

其中 $E_0=\frac{3}{2}N\hbar\omega$. $E_0=\frac{3}{2}N\hbar\omega$ 是 $T=0$ K 时的固体内能,被称为"零点能". 此"零点能"的存在是量子力学的结果. 因而固体的热容量为

$$C_V=\frac{\partial E}{\partial T}=3Nk_B(\beta\hbar\omega)^2\frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega)-1)^2} \tag{3.149}$$

(3.149)式即是 Einstein 固体热容量公式. 设 $x=\frac{\hbar\omega}{k_BT}$,则在高温极限下可得

$$\lim_{T\to\infty}C_V=\lim_{x\to 0}3Nk_B\left(\frac{x}{e^x-1}\right)^2e^x=3Nk_B \tag{3.150}$$

此即与 Dulong-Petit 定律(P. L. Dulong,1785~1838;A. T. Petit,1791~1820)相一致的经典统计结果. 而低温极限下的热容量则为

$$\lim_{T\to 0}C_V=\lim_{x\to\infty}3Nk_B\left(\frac{x}{e^x-1}\right)^2e^x=\lim_{x\to\infty}3Nk_B\frac{x^2}{e^x}=0 \tag{3.151}$$

图 3.6 给出了 Einstein 理论比热曲线与实验曲线之间的对比. 由图可见,虽然定量上的差别较大,但却定性地阐述了固体比热随温度的变化关系. 值得注意的是,在低温下实验曲线按 T^3 规律变化而 Einstein 比热曲线则呈指数规律变化.

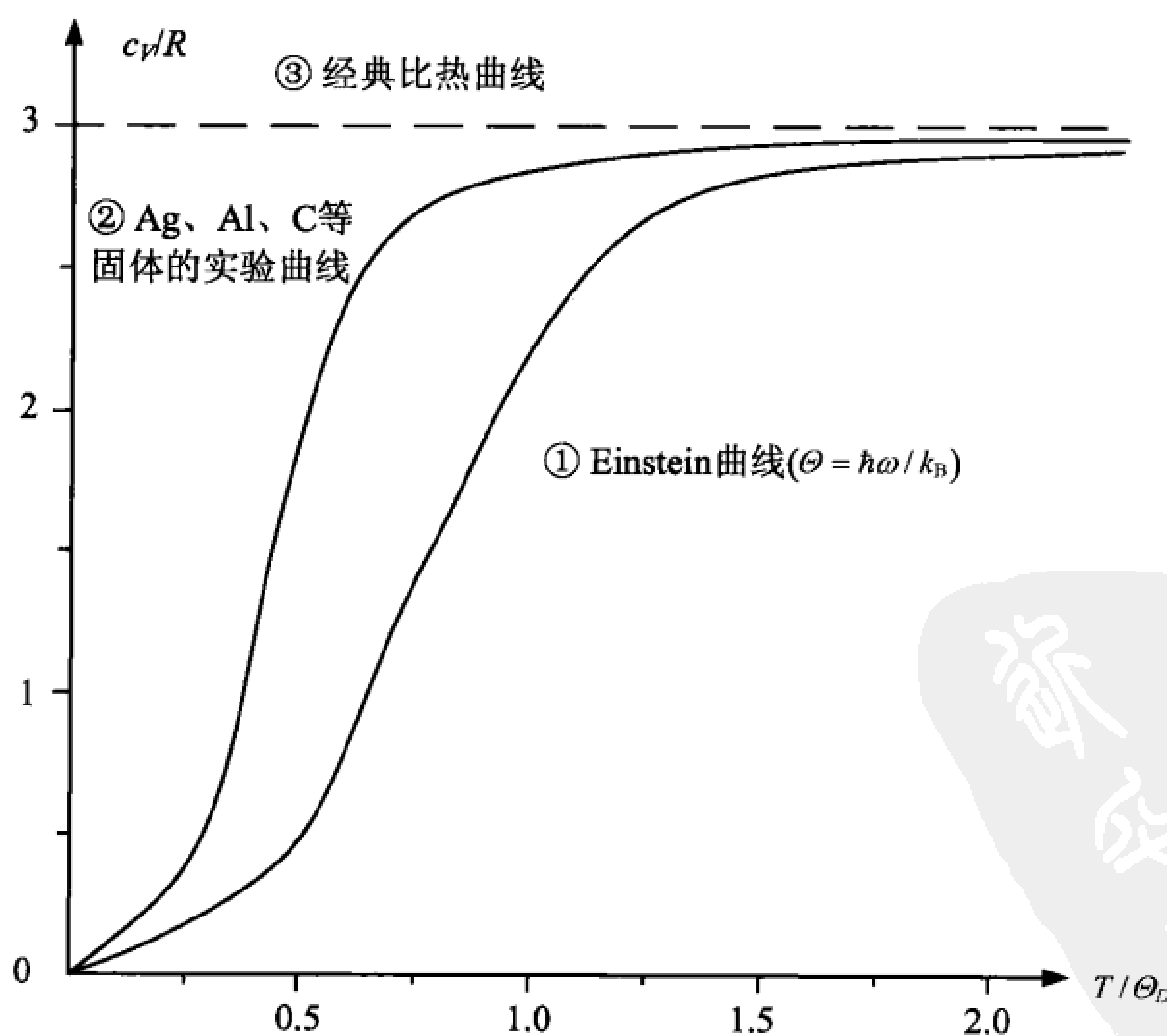


图 3.6 Einstein 理论的结果

3.4　常用的配分函数及其应用(无"显关联"系统的 Bose 统计和 Fermi 统计)

Bose 统计系指用 Bose 分布所做的统计，而 Fermi 统计系指用 Fermi 分布所做的统计. Bose 是用量子规律做统计力学的首创者，Fermi 只不过是按不同的规律如法炮制而已(后来 Dirac 又独立地重新发现了 Fermi 统计，并声明对 Fermi 的发现权表示尊重). Bose 统计是 N. Bose 于 1924 年(Z. Physik，1924，26，178)首先引入的，Einstein 翻译了此文，并作了如下评注："依我的意见，Bose 关于 Planck 公式的推导关系到一个重要的进展. 这里所利用的方法也提供了理想气体的量子理论，正如我在别处将得到的那样."Einstein 的文章发表在 1924 年和 1925 年.

Bose 统计和 Fermi 统计的对象既可以是量子"理想气体"，也可以是量子"非理想气体".

3.4.1　Bose 统计和 Fermi 统计的巨配分函数

1. Bose 统计和 Fermi 统计的巨配分函数

根据表 2.9，非相对论 Fermi 气体的巨配分函数的对数就等于非相对论 Boltzmann 气体的正则配分函数 $V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ 乘以一个因子 $f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))$；而非相对论 Bose 气体的巨配分函数的对数则等于非相对论 Boltzmann 气体的正则配分函数 $V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ 乘以一个因子 $J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))$后再减去一项$\ln[1-\exp(\beta\mu)]$(这最后一项 $\ln[1-\exp(\beta\mu)]$是后来为研究"Bose-Einstein 凝聚"而从 Bose 统计的"巨配分函数"的对数中分离出来的，在早期的统计力学教科书中并没有这一项). 即

$$\zeta=\ln\widetilde{Z}_1=\begin{cases}V\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))-\ln[1-\exp(\beta\mu)] & (\text{Bose 分布})\\ V\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) & (\text{Fermi 分布})\end{cases}\tag{3.152}$$

式中

$$\begin{cases} J_\nu(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \dfrac{z^j}{j^\nu} \\ f_\nu(z) = \dfrac{1}{\Gamma(\nu)} \displaystyle\int_0^{\infty} \dfrac{x^{\nu-1}\mathrm{d}x}{z^{-1}\exp(x)+1} \end{cases} \tag{3.153}$$

而且当化学势 $\mu<0$ 时,可将(3.153)式合并为

$$J_\nu(z) = \sum_{j=1}^{\infty} (\pm 1)^{j+1} \frac{z^j}{j^\nu} \quad (+\text{ 号 Bose 分布}, -\text{ 号 Fermi 分布}) \tag{3.154}$$

Bose 统计和 Fermi 统计的巨配分函数看上去很难积分,但实际上可能正好相反:只要利用以(2.66)式表示的下列"统计权重"

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} \mp \sum_{j=0}^{\infty} (\pm 1)^j g\exp[-j\beta(\mu-\varepsilon)] & (\varepsilon < \mu) \\ \sum_{j=0}^{\infty} (\pm 1)^j g\exp[-(j+1)\beta(\varepsilon-\mu)] & (\varepsilon > \mu) \end{cases} \tag{3.155}$$

每一公式的上排为 Bose 分布,下排为 Fermi 分布.先进行"统计密度"$\widetilde{D}(\varepsilon)$与"统计权重"$\exp[-j\beta(\mu-\varepsilon)]$或 $\exp[-(j+1)\beta(\mu-\varepsilon)]$之间的"Laplace 变换"(如果"简并度"$g$ 计入"统计密度"$\widetilde{D}(\varepsilon)$中的话),然后对 j"求和",就可得到最后的结果.其实质就是将对 j 的"求和"和对 ε 的"含权""积分"这两种运算的程序颠倒过来.如果能利用现成的或自己新发现的数学求和公式,将结果写成一些简单函数关系的话,那是最好不过;然而.即使得不到简单函数关系的话,那么保留级数求和表达式也是蛮不错的一件事.

具体操作,可参阅下面相对论(光子)气体巨配分函数的对数的计算.相对论(光子)气体时一种服从 Bose 统计的量子"理想气体".

【例 3.14】 已知:Bose 气体和 Fermi 气体的 Hamiltonian 是 $\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m}$.

求:理想气体状态方程在经典极限 $\exp(-\beta\mu) \gg 1$ 条件下的量子力学修正.

解:对 Bose 气体和 Fermi 气体来说,它们的巨配分函数的对数是

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = \begin{cases} gV\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) & (\text{Bose 分布}) \\ gV\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) & (\text{Fermi 分布}) \end{cases}$$

在经典极限 $\exp(-\beta\mu) \gg 1$ 条件下,有

$$\exp(-\alpha) = \exp(\beta\mu) = \left(\frac{\lambda^3 N}{gV}\right) \mp \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{\lambda^3 N}{gV}\right)^2 + \cdots \quad \left.\begin{matrix}(\text{Bose 分布}) \\ (\text{Fermi 分布})\end{matrix}\right\}$$

式中 λ 被称为"热波长"

$$\lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

于是,由 $J=-PV=-\frac{\ln\widetilde{Z}}{\beta}$,可得

$$PV=\frac{N}{\beta}\left[1\mp\frac{1}{2^{\frac{5}{2}}}\left(\frac{\lambda^3N}{gV}\right)\right]=\frac{N}{\beta}\left[1\mp\frac{N}{2^{\frac{5}{2}}gV}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\quad\left.\begin{matrix}(\text{Bose 分布})\\(\text{Fermi 分布})\end{matrix}\right\}$$

式中第二项即为理想气体状态方程在经典极限 $\exp(-\beta\mu)\gg1$ 条件下的量子力学修正.

2. 相对论(光子)气体作为特殊 Bose 统计的配分函数

在(2.169)式中,"一般气体"的配分函数是

$$Z_1=\frac{2gV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}l}\cdot\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\cdot\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}$$

根据光子的情况,令其中 $s=3,l=1,a=c$,并注意到 $\left(\frac{1}{2}\right)!\ =\frac{\sqrt{\pi}}{2}$,便可得到

$$Z=\left[\frac{\mathrm{e}gV}{\pi^2N}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\right]^N\tag{3.156}$$

当然相对论(光子)气体的配分函数(3.156)式也可以根据表 2.8,按照 Boltzmann 统计计算出来:

$$Z=\frac{1}{N!}\left[\int g\exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\right]^N=\left[\frac{\mathrm{e}gV}{2\pi^2N(\beta\hbar c)^3}\Gamma(3)\right]^N$$

$$=\left[\frac{\mathrm{e}gV}{\pi^2N}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\right]^N=\left(\frac{\mathrm{e}gV}{N\lambda^3}\right)^N$$

其中

$$\lambda=\pi^{\frac{2}{3}}(\beta\hbar c)\tag{3.157}$$

但是,根据表 2.9,相对论(光子)气体的自旋量子数为 1,$g=2$,严格说来应该服从 Bose 统计,而不是服从 Boltzmann 统计.因而,由 Boltzmann 统计计算出来的(3.156)式的结果是不能算数的,只能说是一种近似处理方法.

正确的方法是用 Bose 统计来进行计算.相对论(光子)气体的巨配分函数的对数,可由例 3.9 中 Bose 分布的"一般气体"的巨配分函数的对数得到.Bose 分布的"一般气体"的巨配分函数的对数(在不考虑 Bose-Einstein 凝聚时)是

$$\zeta=\ln\widetilde{Z}_1=\frac{2gV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}}l}\cdot\left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}}\cdot\frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!}\cdot J_{\frac{s}{l}+1}(\exp(\beta\mu))$$

根据光子的情况,令其中 $s=3,l=1,a=c,g=2,\mu=0$,并注意到 $\left(\frac{1}{2}\right)!\ =\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ 和 $J_4(1)=\frac{\pi^4}{90}$,便可得到

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = \frac{\pi^2 V}{45(\beta \hbar c)^3} \tag{3.158}$$

比较一下(3.156)式和(3.158)式,便可知道二者明显不同.

以上(3.158)式的结果亦可由直接计算得到.由于光子总数不定,而且其化学势 $\mu = 0$.同时,相对论(光子)气体的能量与动量之间的关系是 $\varepsilon = cp$.其“态密度”根据表2.3是

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2(\hbar c)^3}\varepsilon^2$$

因而,相对论(光子)气体的“巨配分函数”的对数是

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = -\int_0^\infty g\ln[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]D(\omega)\mathrm{d}\omega$$

在计算以上积分时,可以参考对积分 $I(x) = \int_0^\infty \frac{z^{x-1}\mathrm{d}z}{\exp(z) \pm 1}$ 的处理:

因为

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \frac{z^{x-1}\mathrm{d}z}{\exp(z) \pm 1} = \int_0^\infty \frac{z^{x-1}\mathrm{d}z}{\exp(z)[1 \pm \exp(-z)]} \\ &= \int_0^\infty z^{x-1}\exp(-z)\sum_{j=0}^\infty (\mp 1)^j \exp(-jz)\mathrm{d}z \\ &= \sum_{j=0}^\infty (\mp 1)^j \int_0^\infty z^{x-1}\exp[-(j+1)z]\mathrm{d}z \\ &= \sum_{j=0}^\infty (\mp 1)^j \frac{1}{(j+1)^x}\int_0^\infty y^{x-1}\exp(-y)\mathrm{d}y \\ &= \sum_{j=0}^\infty (\mp 1)^j \frac{1}{(j+1)^x}\Gamma(x) \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^\infty (-1)^j \frac{1}{(j+1)^x} &= \sum_{j=1}^\infty (-1)^{j+1}\frac{1}{j^x} = \frac{1}{1^x} - \frac{1}{2^x} + \frac{1}{3^x} - \frac{1}{4^x} + \cdots \\ &= \left(\frac{1}{1^x} + \frac{1}{2^x} + \frac{1}{3^x} + \cdots\right) - 2\left(\frac{1}{2^x} + \frac{1}{4^x} + \frac{1}{6^x} + \cdots\right) \\ &= \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^x} - \frac{2}{2^x}\left(\frac{1}{1^x} + \frac{1}{2^x} + \frac{1}{3^x} + \cdots\right) \\ &= (1 - 2^{1-x})\sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^x} \end{aligned}$$

式中

$$\zeta(x) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^x}$$

为 Riemann(G. F. B. Riemann,1826～1866)ζ 函数(注意此处 $\zeta(x)$ 不是"巨配分函数"的对数 $\zeta = \ln \widetilde{Z}_1$). 于是得到

$$I(x) = \int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}\mathrm{d}z}{\exp(z) \pm 1} = \left(1 - \begin{Bmatrix} 2^{1-x} \\ 0 \end{Bmatrix}\right)\Gamma(x)\zeta(x) \tag{3.159}$$

将(3.159)式应用于现在的问题,就有

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = \frac{\pi^2 V}{45(\beta \hbar c)^3} = \frac{\pi^4 V}{45\lambda^3}$$

可以看出,得到的结果及其形式都很简单,而且与(3.158)式相同.

然而,在进行以上处理积分 $I(x) = \int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}\mathrm{d}z}{\exp(z) \pm 1}$ 的过程中(以上计算中的第三个等号右边)却透露了一个信息,即可以将此积分中的"被积函数"的分母利用"等比级数"的概念化为"求和"的形式,然后将"求和"运算和"积分"运算颠倒过来. 这就是在计算"巨配分函数"的对数 $\zeta = \ln \widetilde{Z}_1$ 时,可以用"统计权重"$f(\varepsilon)$和"统计密度"$\widetilde{D}(\varepsilon)$来做积分的理论根据.

可以将此方针应用于相对论(光子)气体巨配分函数的对数的计算. 由于"统计密度"根据表 2.5 是

$$\widetilde{D}(\varepsilon) = \frac{V}{6\pi^2(\hbar c)^3}\beta\varepsilon^3$$

因而

$$\begin{aligned}
\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 &= -\int \frac{g}{\exp(\beta\varepsilon) - 1}\widetilde{D}(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \\
&= \int g \sum_{j=0}^{\infty} \exp[-(j+1)\beta\varepsilon]\widetilde{D}(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \\
&= \frac{gV\beta}{6\pi^2(\hbar c)^3}\sum_{j=0}^{\infty}\int \varepsilon^3 \exp[-(j+1)\beta\varepsilon]\mathrm{d}\varepsilon \\
&= \frac{gV}{6\pi^2(\beta\hbar c)^3}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{(j+1)^4}\int x^3\exp(-x)\mathrm{d}x \\
&= \frac{gV}{6\pi^2(\beta\hbar c)^3}\Gamma(3)\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{j^4} = \frac{gV}{6\pi^2(\beta\hbar c)^3}\cdot 3! \cdot \frac{\pi^4}{90} \\
&= g\frac{\pi^2 V}{90(\beta\hbar c)^3}
\end{aligned} \tag{3.160}$$

因为相对论(光子)气体的"简并度"$g = 2$,所以,由(3.160)式得到

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = \frac{\pi^2 V}{45(\beta \hbar c)^3}$$

上式就是前面(3.158)式的结果,只不过在运算中披上了一件物理学的外衣而已.这种方法的优点是可以为了利用"Laplace 变换"而便于积分,使得原来复杂的对"统计权重"和"统计密度"之间的统计积分变得相对地简单起来;相对论(光子)气体问题只是其中一例.

讨论:

(1) 以上处理方法说明了"巨正则系综"中的 Bose 统计和 Fermi 统计都可以化为"正则系综"中的 Boltzmann 统计来计算,而且没有作任何简化.至多是"求和"的结果不是一个简单的函数而已.

(2) 从以上处理方法的数学表达式中透露出来的物理意义是:"巨正则系综"中的 Bose 统计和 Fermi 统计的一个"态",可能是"正则系综"中的 Boltzmann 统计的无数"能级"的叠加.在科学史上,Louis de Broglie 根据光子的"统计权重"$f(\varepsilon)$实际上就是"等比级数"的求和公式这一事实,认为"一个"光子应该是"许多"量子的叠加.

(3) 光子是"相对论的",但光子的统计力学严格说来并非彻底"相对论的",因为系综中系统之间存在"隐关联"的缘故.

3.4.2 应用:光子气体

1. 光子气体的内能 E,辐射压强 P 和熵 S

对于相对论(光子)气体,由(3.160)式可得

$$\begin{cases} E = \langle \varepsilon \rangle = -\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}_1}{\partial \beta} = \dfrac{\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3} V T^4 = \sigma V T^4 \\ P = \dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}_1}{\partial V} = \dfrac{\pi^2 k_B^4}{45(\hbar c)^3} T^4 = \dfrac{1}{3}\sigma T^4 \\ S = k_B\left(\ln \widetilde{Z}_1 - \beta \dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}_1}{\partial \beta}\right) = \dfrac{4\pi^2 k_B^4}{45(\hbar c)^3} V T^3 = \dfrac{4}{3}\sigma V T^3 \\ C_V = \left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 4\sigma V T^3 \end{cases} \tag{3.161}$$

(3.161)式中的最后一个等式是引入"Stefan 常数"(J. Stefan,1835~1893)

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3} \tag{3.162}$$

后得到的.(3.161)式被称为"Stefan-Boltzmann 定律"."Stefan-Boltzmann 定律"是 Stefan 首先于 1879 年从实验中得到的. Boltzmann 于 1884 年又从理论上导出了它(这是统计力学的一项伟大的胜利).此结果也可以由热力学的一般理论得到,但热力学理论只能精确到一个待定常数,至于常数值的确定,则只能由统计力学方法来解决.

讨论：将"Stefan-Boltzmann 定律"(3.161)式、(3.162)式，与例 3.9 中"一般气体"的"巨配分函数"的对数放在一起考虑，就可以得到结论：由 $s=3$ 可知"物理空间是3维的"，由 $l=1$，$a=c$ 可知"光子气体是相对论的"."Stefan-Boltzmann 定律"的正确性保证了"物理空间是3维的"的正确性，保证了"光子气体是相对论的"的正确性并进而保证了"狭义相对论"的正确性.

2. 光子气体按能量分布的 Planck 辐射公式

所有物体都根据它们的温度而辐射电磁波(热辐射).

辐射与空窖达到热平衡时，辐射具有完全确定的性质，此种辐射被称为"黑体辐射".

光子气体按能量分布的 Planck 黑体辐射公式可以由光子气体的巨配分函数的对数得到. 因为

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = -\int_0^\infty D(\omega)\ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega)]\mathrm{d}\omega$$

$$= -\frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \omega^2 \ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega)]\mathrm{d}\omega$$

即

$$E = -\frac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3 \mathrm{d}\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} \tag{3.163}$$

(注意：在(3.163)式中出现的是"统计权重"$f(\omega)=\dfrac{1}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}$，因为此式是能量表达式，而不是"巨配分函数"表达式)所以

$$E(\varepsilon,T)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3\mathrm{d}\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} = \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3}\frac{\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon)-1} \tag{3.164}$$

此即光子气体按能量分布的"Planck 黑体辐射公式"."Planck 黑体辐射公式"给出了"Bose 统计"第一个具体实例. M. Planck 做梦也没有想到他的"黑体辐射公式"(不仅仅是为创立量子力学而准备的)是专门为 S. N. Bose 发明第二类统计力学而准备的.

在历史上，W. C. W. O. F. F. Wien(1864～1928)曾在 1896 年从分析实验数据中得到一个描述黑体辐射的经验公式(Wien 公式)：

$$\mathrm{d}E(\omega) = E'(\omega)\mathrm{d}\omega = c_1\omega^3\exp(-c_2\beta\omega)\mathrm{d}\omega \tag{3.165}$$

式中 c_1、c_2 为两个经验参数. 此公式虽然在高频部分与实验符合，但在低频部分却与实验结果有所差别.

T. B. Rayleigh(即 J. W. Strutt，1842～1919)和 J. H. Jeans(1877～1946)利用经典电动力学和统计力学，于 1900 年导出了另一个热平衡黑体辐射的能量分布公式(Rayleigh-Jeans 公式)为

$$\mathrm{d}E(\omega)=E'(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2\beta c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega \tag{3.166}$$

此公式只是在低频部分与实验结果一致，而在高频部分则相去甚远，特别地，当 $\omega\to\infty$，$E'(\omega)\to\infty$时导致紫外发散困难.

为了解决热辐射问题中理论与实验的矛盾，M. K. E. L. Planck(1858～1947)于1900年提出了量子假说，并由此建立了量子论.

由于微观粒子的“波粒二象性”(“波粒二象性”的说法是有争议的)，辐射场既可看作由各种频率的电磁波组成，也可看作光子的集合. Planck 推导黑体辐射公式时采用的是第一种方法(即将辐射场视为由各种频率的电磁波组成)，本书采用的第二种方法(即将辐射场视为光子的集合).

由于光子的静质量为零，在任何情况下，Boltzmann 分布都不适用.

光子间没有相互作用(电磁场叠加原理使然)，所以光子集合形成的“气体”是一种量子理想气体. 光子是一种自旋为 1(光子有两个偏振方向，“简并度”$g=2$)的 Bose 子，遵守 Bose 统计，其“统计权重”为

$$f(\omega,T)=\frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} \tag{3.167}$$

当时，Planck 是用“内插法”假设得到这一“统计权重”的；Planck 对这种假设是否正确甚至几年后仍是心存疑虑的. 辐射场与物质到达热平衡的过程是物质不断吸收和发射光子的过程，光子数不守恒. 因此，若用最可几方法推导它的分布函数时，没有 $\sum_i n_i=N$ 这一“约束条件”，不会出现不定乘子 η，或 $\alpha=0$(实际上就是化学势 $\mu=0$).

根据 Einstein 质能关系

$$\varepsilon^2=c^2p^2+m^2c^4 \tag{3.168}$$

和光子静质量 $m=0$ 的条件，可知光子的能量与动量满足严格的关系

$$\varepsilon=cp \tag{3.169}$$

于是可计算出在 $\omega\to\omega+\mathrm{d}\omega$ 区间的光子数统计分布和光子气体在能量 $\varepsilon\to\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 区间的统计分布分别为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}N(\omega,T)&=f(\omega,T)D(\omega)\mathrm{d}\omega\\&=\frac{2}{h^3}\frac{p^2\mathrm{d}p}{\exp(\beta\varepsilon)-1}\iiint\mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\mathrm{d}q_3\iint\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\\&=\frac{2}{h^3}\frac{4\pi Vp^2}{\exp(\beta\varepsilon)-1}\mathrm{d}p=\frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\omega^2\mathrm{d}\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}\end{aligned} \tag{3.170}$$

从而

$$\begin{aligned}\mathrm{d}E(\omega,T)&=\varepsilon f(\omega,T)D(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\frac{\omega^3\mathrm{d}\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}\\&=\frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3}\frac{\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon)-1}\end{aligned} \tag{3.171}$$

此即(3.164)式.它与实验结果完全符合.

讨论1:Planck能量分布公式的极限情况

(1) 在低频高温的情况下,$\beta\hbar\omega\ll 1$,$\exp(\beta\hbar\omega)-1\sim\beta\hbar\omega$,这时Planck公式化为

$$\mathrm{d}E(\omega)=E'(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{\pi^2\beta c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega \tag{3.172}$$

也就是说回到了Rayleigh-Jeans公式(3.166)式.

(2) 在高频低温情况下,$\beta\hbar\omega\gg 1$,$\exp(\beta\hbar\omega)-1\sim\exp(\beta\hbar\omega)$,这时Planck公式化为

$$\mathrm{d}E(\omega)=E'(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\omega^3\exp(-\beta\hbar\omega)\mathrm{d}\omega \tag{3.173}$$

此即Wien公式(3.165)式.图3.7描绘了用Planck公式、Rayleigh-Jeans公式和Wien公式计算所得的频谱分布$\frac{\pi\hbar^2(\beta c)^3}{2V}E(\omega)$关于$\beta\hbar\omega$的曲线.

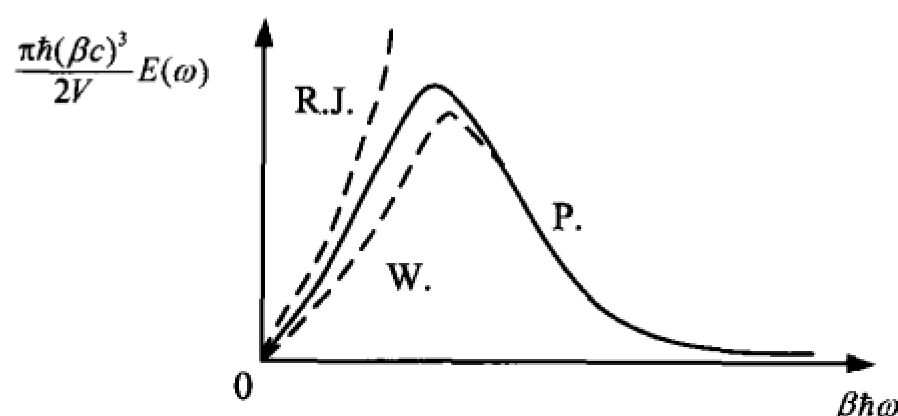


图3.7 Planck公式的频谱分布曲线

(P.表示Planck公式,R.J.表示Rayleigh-Jeans公式,W.表示Wien公式所得结果)

讨论2:Wien位移定律

利用频率与波长的关系$\frac{\omega}{2\pi}=\frac{c}{\lambda}$,可将Planck公式(3.171)改用波长$\lambda$(这里的$\lambda$不是"热波长")表示为

$$\mathrm{d}E(\lambda)=E'(\lambda)\mathrm{d}\lambda=\frac{4V\hbar c}{\lambda^5}\frac{1}{\exp\left(\frac{2\pi\beta\hbar c}{\lambda}\right)-1}\mathrm{d}\lambda \tag{3.174}$$

由此求得

$$\frac{\mathrm{d}E'(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}=4V\hbar c\frac{-5\exp\left(\frac{2\pi\beta\hbar c}{\lambda}\right)}{\lambda^6\left(\exp\left(\frac{2\pi\beta\hbar c}{\lambda}\right)-1\right)^2}\left[1-\exp\left(-\frac{2\pi\beta\hbar c}{\lambda}\right)-\frac{2\pi\beta\hbar c}{5\lambda}\right] \tag{3.175}$$

设$\lambda_{\max}$为$E'(\lambda)$取极大值时相应的波长,则由极值条件

$$\frac{\mathrm{d}E'(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}=0 \tag{3.176}$$

得到方程

$$1-\frac{1}{5}\frac{2\pi\beta\hbar c}{\lambda_{\max}}-\exp\left(-\frac{2\pi\beta\hbar c}{\lambda_{\max}}\right)=0 \tag{3.177}$$

此超越方程的解 $y_{\max}=\dfrac{2\pi\beta\hbar c}{\lambda_{\max}}$可以从下面两曲线的交点求得

$$\begin{cases} f(y)=\dfrac{y}{5} \\ f(y)=1-\mathrm{e}^{-y} \end{cases} \tag{3.178}$$

作图法(见图 3.8)给出

$$y_{\max}=4.965$$

即

$$\lambda_{\max}T=2.898\times10^{-3}m\cdot K \tag{3.179}$$

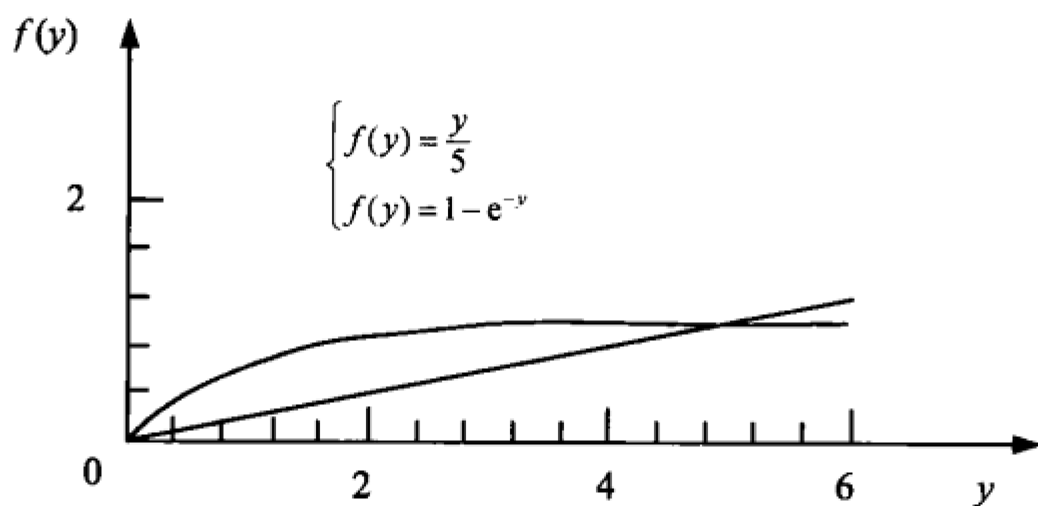


图 3.8 方程(3.177)的图解法

它表明,当温度升高时,辐射能最大的波长以与温度成反比的方式向短波方向移动.这一规律被称为"Wien 位移定律".

讨论 3:二维光子气体

(1) 对二维光子气体来说,能量在 $\varepsilon\to\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 区间的状态数为

$$\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)=V_{(2)}\frac{p\mathrm{d}p}{2\pi\hbar^2}=V_{(2)}\frac{\varepsilon\mathrm{d}\varepsilon}{2\pi(\hbar c)^2} \tag{3.180}$$

能量在 $\varepsilon\to\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 之间的光子数为("简并度"$g=2$)

$$\mathrm{d}N(\varepsilon)=2\times\frac{V_{(2)}\varepsilon\mathrm{d}\varepsilon}{2\pi(\hbar c)^2[\exp(\beta\varepsilon)-1]} \tag{3.181}$$

能量在 $\varepsilon\to\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 间或圆频率在 $\omega\to\omega+\mathrm{d}\omega$ 间的辐射能量则为

$$\mathrm{d}E(\omega,T)=\varepsilon\mathrm{d}N(\varepsilon)=\frac{V_{(2)}\varepsilon^2\mathrm{d}\varepsilon}{(\hbar c)^2[\exp(\beta\varepsilon)-1]}$$

$$= \frac{V_{(2)}\hbar\omega^2 d\omega}{\pi c^2[\exp(\beta\hbar\omega)-1]} \tag{3.182}$$

式中 $V_{(2)}$ 是二维面积. 于是,所有频率的总辐射能量是

$$E = \frac{V_{(2)}\hbar}{\pi c^2}\int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} = \frac{V_{(2)}\hbar}{\pi c^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^3\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\exp(x)-1} \tag{3.183}$$

其中

$$x = \beta\hbar\omega \tag{3.184}$$

(2) 因为 $\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\exp(x)-1} = 2.404$, 所以

$$E = \frac{2.404 V_{(2)}\hbar}{\pi c^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^3 = \tilde{\sigma} V_{(2)} T^3 \tag{3.185}$$

式中

$$\tilde{\sigma} = \frac{2.404 k_B^3}{\pi(\hbar c)^2} \tag{3.186}$$

【例 3.15】 已知:平衡辐射可被视为光子总数不确定的光子气体,温度为 T,容积为 V. 求:热辐射的内能、等容热容量、熵、Helmholtz 自由能和压强.

解:(1) 方法一

光子气体能量关于圆频率 $\omega \to \omega + d\omega$ 的统计分布为

$$dE(\omega,T) = \varepsilon f(\omega,T)D(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}$$

因而热辐射场的内能和等容热容量为

$$\begin{cases} E = \dfrac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\displaystyle\int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} = \dfrac{\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3}VT^4 = \sigma V T^4 \\ C_V = \left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \dfrac{4\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3}VT^3 = 4\sigma V T^3 \end{cases}$$

于是

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T}dT = \frac{4\pi^2 k_B^4}{45(\hbar c)^3}VT^3 = \frac{4}{3}\sigma V T^3$$

热辐射场的 Helmholtz 自由能和压强为

$$\begin{cases} F = E - TS = -\dfrac{\pi^2 k_B^4}{45(\hbar c)^3}VT^4 = -\dfrac{1}{3}\sigma V T^4 \\ P = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \dfrac{\pi^2 k_B^4}{45(\hbar c)^3}T^4 = \dfrac{1}{3}\sigma T^4 = \dfrac{1}{3}\dfrac{E}{V} \end{cases}$$

(2) 方法二

可先计算光子气体巨配分函数的对数

$$\zeta = \ln \tilde{Z} = -\int_0^\infty D(\omega)\ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega)]d\omega$$

$$= -\frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \omega^2 \ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega)]\mathrm{d}\omega$$

$$= \frac{\pi^2 V}{45(\beta\hbar c)^3} = \frac{\pi^2 k_B^3}{45(\hbar c)^3}VT^3 = \frac{1}{3}\sigma VT^3$$

于是可得

$$\begin{cases} E = -\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial\beta} = \dfrac{\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3}VT^4 = \sigma VT^4 \\ F = -\dfrac{\ln\widetilde{Z}}{\beta} = -\dfrac{\pi^2 k_B^4}{45(\hbar c)^3}VT^4 = -\dfrac{1}{3}\sigma VT^4 \\ P = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \dfrac{\pi^2 k_B^4}{45(\hbar c)^3}T^4 = \dfrac{1}{3}\sigma T^4 = \dfrac{1}{3}\dfrac{E}{V} \\ S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \dfrac{4\pi^2 k_B^4}{45(\hbar c)^3}VT^3 = \dfrac{4}{3}\sigma VT^3 \end{cases}$$

3.4.3 Debye 固体热容量理论

1. Debye 假设

显然,Einstein 关于固体只有一个简正振动频率的假设过于简化. 1912 年 P. J. W. Debye(1884～1966)利用连续介质弹性力学理论给出一个固体的圆频率分布关系. 实际上,Debye 的连续介质弹性力学也是一种相当简化的理论,最低限度的"几何非线性"弹性力学也不知要比 Debye 的理论复杂多少倍(见沈惠川《经典力学》),但 Debye 模型比之谐振子模型来说却是复杂的.

众所周知,由经典电动力学导出的圆频率间隔 $\omega\to\omega+\mathrm{d}\omega$ 内的驻波数是

$$\mathrm{d}N = 2\times\frac{V}{2\pi^2 c^3}\omega^2\mathrm{d}\omega \tag{3.187}$$

Debye 指出上式只代表横波在两个偏振方向上的简正振动数,对于固体(实际上是"弹性体"),还要加上一个纵波的简正振动数(即对于"线性"弹性体来说,应当有 3 个"简正模式"). 设纵波波速为 c_p,横波波速为 c_s,则固体中 $\omega\to\omega+\mathrm{d}\omega$ 间隔内的简正振动数为

$$\mathrm{d}N = \mathrm{d}N_p + \mathrm{d}N_s = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_p^3}+\frac{2}{c_s^3}\right)\omega^2\mathrm{d}\omega = D(\omega)\mathrm{d}\omega \tag{3.188}$$

其中 $D(\omega)=\dfrac{V}{2\pi^2}\left(\dfrac{1}{c_p^3}+\dfrac{2}{c_s^3}\right)\omega^2$ 是固体的圆频率分布函数(态密度),或被称为"Debye 频谱",其分布如图 3.9 所示.

固体晶格原子的振动可视为理想"声子"气体来处理(这也是一种"分立化"的结果). "声子"是服从 Bose 统计的"准粒子",化学势 $\mu=0$,其统计权重为

$$f(\omega,T) = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} \tag{3.189}$$

声子(包括纵波声子和横波声子)关于圆频率 ω 的量子状态数密度为

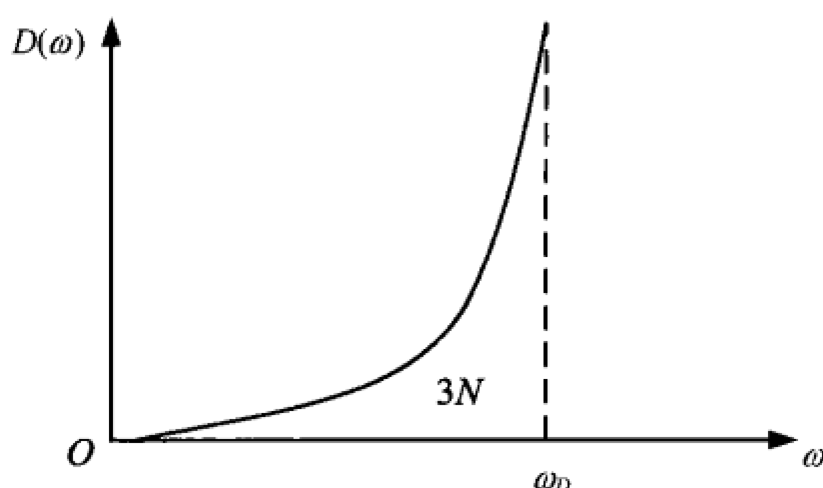


图 3.9　Debye 频谱或 Debye 态密度

$$D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_p^3} + \frac{2}{c_s^3}\right)\omega^2 = B\omega^2 \tag{3.190}$$

式中

$$B = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_p^3} + \frac{2}{c_s^3}\right) = \frac{9N}{\omega_D^3} \tag{3.191}$$

2. Debye 理论的巨配分函数

因为简正振动的总数为 $3N$，所以有一个角频率上限，设为 ω_D，ω_D 被称为“Debye 频率”. 于是有

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega)\mathrm{d}\omega = B\int_0^{\omega_D} \omega^2\mathrm{d}\omega = 3N \tag{3.192}$$

将(3.192)式代入(3.191)式，得到

$$\frac{B}{3}\omega_D^3 = 3N$$

或

$$\omega_D^3 = \frac{9N}{B} = \frac{9N}{\dfrac{V}{2\pi^2}\left(\dfrac{1}{c_p^3} + \dfrac{2}{c_s^3}\right)} \tag{3.193}$$

所以 Debye 固体的态密度又可以被写为

$$D(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3}\omega^2 \tag{3.194}$$

因为 $B = \dfrac{9N}{\omega_D^3}$，所以

$$\begin{aligned}\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 &= -\int_o^{\omega_D} D(\omega)\ln[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]\mathrm{d}\omega \\ &= -B\int_0^{\omega_D} \omega^2\ln[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]\mathrm{d}\omega\end{aligned} \tag{3.195}$$

令

$$x = \beta \hbar \omega_D = \frac{\Theta_D}{T}, \quad y = \beta \hbar \omega, \quad \mathrm{Y}(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{y^3 \mathrm{d}y}{\exp(y) - 1} \tag{3.196}$$

则

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = -3N\ln[1 - \exp(-x)] + N\mathrm{Y}(x) \tag{3.197}$$

其中

$$\mathrm{Y}(x) = \begin{cases} \dfrac{3}{x^3}\displaystyle\int_0^x y^2 \mathrm{d}y = 1 & \left(T \gg \Theta_D = \dfrac{\hbar\omega_D}{k_\mathrm{B}}\right) \\ \dfrac{3}{x^3}\left(\dfrac{\pi^4}{15}\right) = \dfrac{\pi^4}{5x^3} & \left(T \ll \Theta_D = \dfrac{\hbar\omega_D}{k_\mathrm{B}}\right) \end{cases} \tag{3.198}$$

即对应于高温和低温两种情况，有

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = \begin{cases} N - 3N\ln[1 - \exp(-x)] & \left(T \gg \Theta_D = \dfrac{\hbar\omega_D}{k_\mathrm{B}}\right) \\ \dfrac{N\pi^4}{5x^3} & \left(T \ll \Theta_D = \dfrac{\hbar\omega_D}{k_\mathrm{B}}\right) \end{cases} \tag{3.199}$$

3. Debye 理论的热力学量

对高温$\left(T \gg \Theta_D = \dfrac{\hbar\omega_D}{k_\mathrm{B}}\right)$而言

$$\begin{cases} E = \langle \varepsilon \rangle = -\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta} = 3Nk_\mathrm{B}T \\ C_V = \left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3Nk_\mathrm{B} \\ S = k_\mathrm{B}\left(\ln \widetilde{Z} - \beta \dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta}\right) = Nk_\mathrm{B}\left[4 + 3\ln\left(\dfrac{T}{\Theta_D}\right)\right] \end{cases} \tag{3.200}$$

对低温$\left(T \ll \Theta_D = \dfrac{\hbar\omega_D}{k_\mathrm{B}}\right)$而言

$$\begin{cases} E = \langle \varepsilon \rangle = -\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta} = \dfrac{3\pi^4}{5}Nk_\mathrm{B}\dfrac{T^4}{\Theta_D^3} \\ C_V = \left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \dfrac{12\pi^4}{5}Nk_\mathrm{B}\left(\dfrac{T}{\Theta_D}\right)^3 \\ S = k_\mathrm{B}\left(\ln \widetilde{Z} - \beta \dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta}\right) = \dfrac{4\pi^4}{5}Nk_\mathrm{B}\left(\dfrac{T}{\Theta_D}\right)^3 \end{cases} \tag{3.201}$$

4. Debye 理论的热容量

每个简正振动的平均能量$\langle \varepsilon \rangle$也可以直接由(3.148)式给出，于是得到固体的内能为

$$E = \langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\omega_D} \varepsilon D(\omega) \mathrm{d}\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3 \mathrm{d}\omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} + E_0$$

$$= \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \left(\frac{1}{\beta \hbar} \right)^4 \Gamma(4) \zeta(4) + E_0 \tag{3.202}$$

其中 $\Gamma(z)$是伽玛函数,$\zeta(z)$是 Riemannζ 函数,而零点能是

$$E_0 = \int_0^{\omega_D} \frac{1}{2} \hbar \omega D(\omega) \mathrm{d}\omega = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D \tag{3.203}$$

从而固体的热容量为

$$C_V = \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} = -\frac{k_{\mathrm{B}}}{\beta^2} \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{9Nk_{\mathrm{B}}}{\omega_D^3} \left(\frac{\hbar}{\beta} \right)^2 \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 \exp(\beta \hbar \omega) \mathrm{d}\omega}{[\exp(\beta \hbar \omega) - 1]^2} \tag{3.204}$$

(3.204)式的积分很难积出.为此,用(3.196)式,因而(3.204)式化为

$$C_V = \frac{9Nk_{\mathrm{B}}}{x^3} \int_0^x \frac{y^4 \mathrm{e}^y}{(\mathrm{e}^y - 1)^2} \mathrm{d}y \tag{3.205}$$

注意到$\frac{\mathrm{e}^y}{(\mathrm{e}^y - 1)^2} \mathrm{d}y = -\mathrm{d}\left(\frac{1}{\mathrm{e}^y - 1} \right)$,并利用分部积分法,便可得到

$$C_V = 3Nk_{\mathrm{B}} \left[4\underline{D}(x) - \frac{3x}{\exp(x) - 1} \right] \tag{3.206}$$

(3.206)式即为"Debye 热容量公式",其中

$$\underline{D}(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{\mathrm{e}^y - 1} \mathrm{d}y \tag{3.207}$$

被称为"Debye 函数".对应于不同的温度,x 的取值范围从 0 至无穷大.

由(3.196)式可见,Θ_D 不仅粗略地表示了晶格振动频率的数量级,而且是利用(3.206)式计算固体热容量的重要参量.通常确定 Θ_D 值的方法是将不同温度下的比热实验值代入(3.206)式求得.

讨论 1:Debye 比热公式的极限结果

Debye 比热公式的详细计算如下:

(1) 对于高温极限,有 $x = \frac{\Theta_D}{T} \ll 1$ 及 $y \ll 1$,可取 $\mathrm{e}^y \approx 1 + y$,于是有

$$\lim_{T \to \infty} \underline{D}(x) = \lim_{x \to 0} \frac{3}{x^3} \int_0^x y^2 \mathrm{d}y = 1 \tag{3.208}$$

所以有

$$\lim_{T \to \infty} C_V = \lim_{x \to 0} 3Nk_{\mathrm{B}} \left[4\underline{D}(x) - \frac{3x}{\exp(x) - 1} \right] = 3Nk_{\mathrm{B}}(4 - 3) = 3Nk_{\mathrm{B}} \tag{3.209}$$

此即(3.200)式第一式,亦即"Dulong-Petit 定律"的经典结果.

(2) 在低温极限下有 $x = \frac{\Theta_D}{T} \gg 1$ 及 $y \gg 1$,可以得到

$$\lim_{T\to 0}\underline{D}(T)=\lim_{x\to\infty}\underline{D}(x)=\frac{3}{x^3}\int_0^\infty\frac{y^3\mathrm{d}y}{\mathrm{e}^y-1}=\frac{3}{x^3}\sum_{n=1}^\infty\frac{6}{n^4}=\frac{\pi^4}{5x^3}\tag{3.210}$$

所以

$$\lim_{T\to 0}C_V(T)=\lim_{x\to\infty}C_V(x)=3Nk_\mathrm{B}\frac{4\pi^2}{5x^3}=\frac{12\pi^4Nk_\mathrm{B}}{5\Theta^3}T^3\tag{3.211}$$

上式即(3.201)式第二式,它表明在低温极限下固体热容量与 T^3 成正比.这一结果被称为"Debye T^3 定律",因为它与非金属固体在低温下的实验结果一致.

讨论 2:Debye 比热公式的不足

Debye 固体比热公式与实验曲线符合得很好.这是早期量子统计理论十分成功的例子.

但是 Debye 比热公式与另一些实验结果仍有一定的差异,这是因为实际的固体结构要比 Debye 固体模型复杂得多,需要应用线性弹性力学甚至非线性弹性力学中的知识,还需要应用固体物理学中的知识.物理学的理论必须精益求精.

Debye 频谱只是由单原子晶体的简单模型导出.若是多原子分子的晶体,分子内部振动频率要比分子晶格振动频率高得多,其对应波长与晶格大小同数量级.因此,分子内部振动频率不能当作连续分布处理.

其次,弹性波的速度 c_p(纵波速)、c_s(横波速)实际上与温度 T 有关,金属中电子运动在 3 K 以下也对比热有较大的影响,其他因素也不可忽略.

M. Born(1912)、M. Blackman(1935)等人考虑上述影响对 Debye 理论作了修正.

除此之外,还有晶体结构的各向异性、晶体中的杂质和缺陷对固体频谱分布的影响.所以根据晶体的分子结构与晶格类型研究晶体的频谱已成为深入研究物质结构与性质的一种有效方法.

虽然计算晶体频谱的程序非常复杂,但物理学家们利用计算机仍能获得良好的结果.更详细的内容可参阅固体物理学方面的论著.

讨论 3:如果假设声子服从 Fermi 统计时的固体比热

重新计算,可得

$$E=E_0+\frac{9N\hbar}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D}\frac{\omega^3\mathrm{d}\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)+1}$$

在低温时($T\ll\Theta_D$)仍有 $C_V\propto T^3$.

讨论 4:服从一维 Bose 统计时的固体比热

若声子是一维的,则其在 $\omega\to\omega+\mathrm{d}\omega$ 区间的状态数为

$$\mathrm{d}\Omega(\omega)=D(\omega)\mathrm{d}\omega=B'\mathrm{d}\omega\quad 或\quad B'=\frac{N}{\omega_D}$$

于是,声子气体的内能为

$$E = E_0 + \int_0^{\omega_D} \varepsilon f(\omega, T) D(\omega) \mathrm{d}\omega$$

$$= E_0 + \frac{N\hbar}{\omega_D}\int_0^{\omega_D} \frac{\omega \mathrm{d}\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} = E_0 + \frac{N\hbar}{\omega_D}\left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^2 \Gamma(2)\zeta(2)$$

在低温时($T \ll \Theta_D$)有

$$C_V \propto T$$

讨论5:服从二维 Bose 统计时的固体比热

若声子是二维的,则其在 $\omega \to \omega + \mathrm{d}\omega$ 区间的状态数为

$$\mathrm{d}\Omega(\omega) = D(\omega)\mathrm{d}\omega = B''\omega \mathrm{d}\omega \quad 或 \quad B'' = \frac{4N}{\omega_D^2}$$

于是,声子气体的内能为

$$E = E_0 + \int_0^{\omega_D} \varepsilon f(\omega, T) D(\omega) \mathrm{d}\omega$$

$$= E_0 + \frac{4N\hbar}{\omega_D^2}\int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 \mathrm{d}\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} = E_0 + \frac{4N\hbar}{\omega_D^2}\left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \Gamma(3)\zeta(3)$$

在低温时($T \ll \Theta_D$)有

$$C_V \propto T^2$$

3.4.4　应用:液氦和 Landau 的超流理论

1. 液氦

氦有两种稳定的同位素:自旋为$\frac{1}{2}\hbar$的^{3}He(Fermi 子)和自旋为0的^{4}He(Bose 子).

通常所说的"氦",指的是自旋为0的^{4}He(Bose 子),其正常沸点为4.2 K,在4.2 K以下呈液态.

液氦有两个完全不同的"相":HeI 和 HeII. 其中 HeI 与普通的液态完全一样,没有什么可多说的,而 HeII 则有许多异乎寻常的性质,具体特性如下:

(1)"超流动性". HeII 在流经直径为0.1~1 μm 量级的毛细管时不再有黏滞性(黏滞系数近似为0),黏滞系数随温度 $T \to 0$ K 而趋于0. HeII 存在一个"临界流速"v_c,当流速大于 v_c 时此"超流动性"消失.

(2)"超导热性". 在超流态下 HeII 的"热导率"比高温下大近万倍.

(3)"力热效应"、"热力效应或喷泉效应". 由温差导致压强差被称为"力热效应";由压强差导致温差被称为"热力效应",而"喷泉效应"是一种"热力效应".

为了描述 HeII 的热力学性质,L. Tisza 于1938年和1940年提出了一个"二流

体模型”.“二流体模型”认为：

(1) HeII 由正常流体(流体的质量密度为 ρ_n)和超流体(流体的质量密度为 ρ_s)所组成.正常流体具有黏滞系数和不为零的熵,而超流体的黏滞系数和熵均为零. HeII 的质量密度为 $\rho=\rho_n+\rho_s$. ρ_n 与 ρ_s 之间的比值和温度有关.

(2) 设 T_λ 为“相变温度”,则

$$\rho_n=\begin{cases}0 & (T=0\,\mathrm{K})\\ \rho & (T=T_\lambda)\end{cases}$$

$$\rho_s=\begin{cases}\rho & (T=0\,\mathrm{K})\\ 0 & (T=T_\lambda)\end{cases}$$

(3) 设 $\boldsymbol{v}$ 为液体的速度场,$(\boldsymbol{v}_n,\boldsymbol{v}_s)$分别为正常流体和超流体的速度场,则

$$\rho\boldsymbol{v}=\rho_n\boldsymbol{v}_n+\rho_s\boldsymbol{v}_s$$

后来,L. D. Landau 又假定超流体的速度场是“无旋”的,即

$$\nabla\times\boldsymbol{v}_s=0$$

由此得到“第二声”(区别于正常流体的“第一声”)的波速为

$$u_2=\sqrt{\left(\frac{\rho_s}{\rho_n}\right)\left(\frac{Ts^2}{c_V}\right)}$$

式中 s 为 mol 熵,c_V 为 mol 等容热容量.

“二流体模型”在解释 HeII 的性质上取得了很大成功.

然而,Tisza 的“二流体模型”仅仅是一种唯象理论,是一种纯经验性的理论.

2. Landau 的超流理论

Landau 的超流理论是从统计力学的角度来描述“二流体模型”.具有极强物理学直观能力的 Landau 认为,系统的总 Hamiltonian 等于基态的“Hamiltonian”ε_0 与“元激发”的 Hamiltonian 之和,动量等于“元激发”的动量之和：

$$\begin{cases}\varepsilon=\varepsilon_0+\displaystyle\int\varepsilon(p)N(p)\mathrm{d}p\\ p=\displaystyle\int pN(p)\mathrm{d}p\end{cases}$$

而高温端的 HeII 激发的色散关系为

$$\varepsilon(p)=\Delta+\frac{(p-p_0)^2}{2m^*}$$

式中 Δ 是“能隙”,m^* 为“准粒子”的“有效质量”.凭着他的物理洞察力,Landau 进一步提出,低温下 HeII“元激发”的能谱可以被表示成：

$$\varepsilon(p)=\begin{cases}ap & (在\ p\to0\ 低动量区)\\ \Delta+\dfrac{(p-p_0)^2}{2m^*} & (在高动量区)\end{cases}\tag{3.212}$$

其中 a 为“声速”.由于液氦的黏滞系数很小,所以在液氦中没有“横波”,只有“纵

波”，即 a 是“纵波”的“声速”. 低动量区的“元激发”是“声子”，而在高动量区的“元激发”是所谓“旋子”.

1954 年 R. P. Feynman(1918～1988)指出 Landau 所提出的能谱可以从可靠的物理原理导出，1961 年它又被中子的非弹性散射实验结果所证实. 因而，Landau 的能谱公式目前已被物理学家所普遍接受.

1959 年 J. L. Yarnell 等人利用非弹性中子散射从实验上确定了 HeII“元激发”的能谱，后来 D. G. Henshaw 和 A. D. Woods 于 1961 年又扩展了实验的观测范围.

3. Landau 超流理论的配分函数

(1) 低动量区

在低动量区，“元激发”是“纵波”的“声子”，简并度 $g=1$，其“巨配分函数”的对数可由例 3.9 中 Bose 分布的“一般气体”的巨配分函数的对数得到. Bose 分布的“一般气体”的巨配分函数的对数(在不考虑 Bose-Einstein 凝聚时)是

$$\zeta = \ln \tilde{Z}_1 = \frac{2gV_{(s)}}{(4\pi\hbar^2)^{\frac{s}{2}} l} \cdot \left(\frac{1}{\beta a}\right)^{\frac{s}{l}} \cdot \frac{\left(\frac{s}{l}-1\right)!}{\left(\frac{s}{2}-1\right)!} \cdot J_{\frac{s}{l}+1}(\exp(\beta\mu))$$

在眼下的情况中，取 $l=1$(注意(3.212)式的第一式)，$s=3$，$g=1$，$\mu=0$，并注意到 $\left(\frac{1}{2}\right)! = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ 和 $J_4(1)=\frac{\pi^4}{90}$，便可得到(3.213)式.

$$\zeta = \frac{\pi^2 V}{90}\left(\frac{1}{\beta\hbar a}\right)^3 \tag{3.213}$$

当然，此(3.213)式的结果亦可由直接计算得到：

$$\begin{aligned}\zeta = \ln \tilde{Z} &= -\frac{V}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty p^2 \ln[1-\exp(-\beta ap)]\mathrm{d}p \\ &= -\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar a}\right)^3\int_0^\infty x^2\ln[1-\exp(-x)]\mathrm{d}x \\ &= \frac{V}{6\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar a}\right)^3\int_0^\infty \frac{x^3\mathrm{d}x}{\exp(x)-1} = \frac{\pi^2 V}{90}\left(\frac{1}{\beta\hbar a}\right)^3\end{aligned}$$

式中，由于是在低温区，因而已将积分上限取为∞. 而

$$\int_0^\infty \frac{x^3\mathrm{d}x}{\exp(x)-1} = \Gamma(4)\sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

(2) 高动量区

在高动量区，“元激发”是“旋子”，简并度 $g=1$，其“配分函数”是(参阅表 3.2)

$$Z_1^F = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3}\exp(-\beta\Delta)\int_0^\infty p^2\exp\left[-\beta\frac{(p-p_0)^2}{2m^*}\right]\mathrm{d}p$$

$$= \frac{Vp_0^2}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{\frac{2m^*}{\beta}}\exp(-\beta\Delta)\int_{-\infty}^{+\infty}\left(1+\frac{1}{p_0}\sqrt{\frac{2m^*}{\beta}}x\right)^2\exp(-x^2)\mathrm{d}x$$

$$\approx \frac{Vp_0^2}{2\pi^2\hbar^3}\left(\frac{2\pi m^*}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(-\beta\Delta) \tag{3.214}$$

式中，由于 $x=\sqrt{\frac{\beta}{2m^*}}(p-p_0)$ 较小，因而已将积分下限取为 $-\infty$. 另外，x 线性项对积分的贡献为零，而 x^2 项对积分的贡献可忽略不计，故可作以上近似.

在(3.214)式中的近似符号≈实际上应当视为等号=，因为 Landau 要的就是这个效果；反而(3.212)式中"旋子"的 Hamiltonian 倒是凑出来的，物理上说起来有点牵强.

4. Landau 超流理论的热力学量

(1) 低动量区

"声子"气体的内能、Helmholtz 自由能、熵和等容热容量分别是

$$\begin{cases} E = -\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial\beta} = \dfrac{\pi^2 V}{30\beta}\left(\dfrac{1}{\beta\hbar a}\right)^3 \\ F = -\dfrac{\ln\widetilde{Z}}{\beta} = -\dfrac{\pi^2 V}{90\beta}\left(\dfrac{1}{\beta\hbar a}\right)^3 \\ S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \dfrac{2\pi^2 V}{45}k_B\left(\dfrac{1}{\beta\hbar a}\right)^3 \\ C_V = T\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \dfrac{2\pi^2 V}{15}k_B\left(\dfrac{1}{\beta\hbar a}\right)^3 \end{cases} \tag{3.215}$$

(2) 高动量区

因为"旋子"是"Bose 子"，而且"旋子"气体属于"非局域系"，所以"旋子"气体的 Helmholtz 自由能是

$$F = -N\frac{\ln Z_1^F}{\beta} + N\frac{1}{\beta}(\ln N - 1) \tag{3.216}$$

而平均"旋子"数 $\langle N\rangle$ 可以由 Helmholtz 自由能取极小值 $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{N=\langle N\rangle}=0$ 得到，即

$$\langle N\rangle = Z_1^F = \frac{Vp_0^2}{2\pi^2\hbar^3}\left(\frac{2\pi m^*}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(-\beta\Delta) \tag{3.217}$$

于是，"旋子"气体的 Helmholtz 自由能、熵、内能和等容热容量分别是

$$\begin{cases} F = -\dfrac{\ln Z_1^F}{\beta} = -\dfrac{\langle N\rangle}{\beta} = \dfrac{Vp_0^2}{2\pi^2\hbar^3}\dfrac{(2\pi m^*)^{\frac{1}{2}}}{\beta^{\frac{3}{2}}}\exp(-\beta\Delta) \\ S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \langle N\rangle k_B\left(\dfrac{3}{2}+\beta\Delta\right) \\ E = F+TS = \langle N\rangle\left(\Delta+\dfrac{1}{2\beta}\right) \\ C_V = T\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \langle N\rangle k_B\left[\dfrac{3}{4}+\beta\Delta+(\beta\Delta)^2\right] \end{cases} \tag{3.218}$$

可见，当 $T\to 0$ K 时，“旋子”气体的这些热力学量都按 $\exp(-\beta\Delta)$ 趋于零.

(3) 总“等容热容量”

总“等容热容量”是低动量区“等容热容量”与高动量区“等容热容量”之和，即

$$C_V = \frac{2\pi^2 V}{15}k_B\left(\frac{1}{\beta\hbar a}\right)^3 + \langle N\rangle k_B\left[\frac{3}{4}+\beta\Delta+(\beta\Delta)^2\right] \tag{3.219}$$

Landau 超流理论的这些结果与实验符合得很好.

5. Landau 超流理论的临界速度

Landau 超流理论假设“超流体”的动能变化是由液体中产生一个动量为 p 和能量为 $\varepsilon(p)$ 的“元激发”所引起的，从而得到所谓“Landau 判据”：

$$v < v_c = \left.\frac{\varepsilon}{p}\right|_{\min} \tag{3.220}$$

$\left.\dfrac{\varepsilon(p)}{p}\right|_{\min}$ 可以由 $\dfrac{d}{dp}\left(\dfrac{\varepsilon(p)}{p}\right)=0$ 得到，于是

$$\left.\frac{\varepsilon}{p}\right|_{\min} = \frac{d\varepsilon}{dp} \tag{3.221}$$

从而，Landau 超流理论的临界速度是

$$v_c = \begin{cases} \dfrac{\varepsilon(p)}{p} = a & (\text{声子激发}) \\ \dfrac{\Delta}{p_0} & (\text{旋子激发}) \end{cases} \tag{3.222}$$

Landau 超流理论的临界速度的理论值比实验观测值大许多，这是因为 Landau 的超流理论本来就是一种极不严格的近似理论. 后来 R. P. Feynman 用量子力学对此作了修正(提出所谓“量子化涡旋”)，才基本上与实验观测值大致相符. 再后来，N. N. Bogoliubov用近似的“二次量子化”方法，李政道、杨振宁、黄克逊用“钢球”Bose 模型，还有其他人用“凝聚态 Bose 系统”的“微扰展开”方法、“Green 函数”(G. Green，1793～1841)方法等对此问题作了进一步的研究. 当然，所有这些理论都还没有成为定论.

3.4.5 Bose 气体

1. 未考虑 Bose-Einstein 凝聚时的巨配分函数和热力学量

上述光子和声子(可能只是两种假想的粒子)属于特殊形式的 Bose 子. 对于一般

的 Bose 子的统计力学，其巨配分函数的对数是未考虑 Bose-Einstein 凝聚时的(2.152)式第一式

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = -\int \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} p^2 \ln[1 - \exp(-\alpha - \beta\varepsilon)] \mathrm{d}p$$

$$= -\frac{gV}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln[1 - \exp(-\alpha - \beta\varepsilon)] \mathrm{d}\varepsilon$$

$$= \frac{gV}{6\pi^2\beta}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} \mathrm{d}\varepsilon}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon) - 1}$$

$$= gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) \tag{3.223}$$

将(3.223)式代入表 2.6，即得 Bose 气体的热力学量：

$$\begin{cases} \langle N \rangle = -\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \alpha} = gV\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{3}{2}}(\exp(\beta\mu)) \\ E = \langle \varepsilon \rangle = -\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta} = \dfrac{3gV}{2\beta}\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) \\ P = \dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial V} = \dfrac{g}{\beta}\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) \\ S = k_B\left(\ln \widetilde{Z} - \alpha\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \alpha} - \beta\dfrac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta}\right) \\ \quad = k_B gV\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\dfrac{5}{2}J_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) - \beta\mu J_{\frac{3}{2}}(\exp(\beta\mu))\right] \end{cases} \tag{3.224}$$

在计算中应用了数学公式 $J_{\frac{3}{2}}(z) = z\dfrac{\partial}{\partial z}J_{\frac{5}{2}}(z)$.

2. 考虑 Bose-Einstein 凝聚时的巨配分函数和热力学量

上面(3.232)式的推导中有一处缺陷值得注意：在(3.232)式被积函数中$\sqrt{\varepsilon}$的出现意味着完全忽略了粒子处在基态($\varepsilon_0 = 0$)时的贡献.

这样做所引起的误差一般来说是很小的.但当温度趋近于 0 K 时，粒子处在基态所作的贡献就不但不能忽略，相反地，这一贡献反而往往是相当重要的.这是因为 Bose 系统不受 Pauli 不相容原理的限制，当温度趋近于零时，所有气体分子将迅速聚集到零能量基态，这一现象被称为“Bose-Einstein 凝聚”.有鉴于此，正确的做法是，将(3.223)式修正为(2.185)式

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1$$

$$= -g\ln[1 - \exp(-\alpha)] - \frac{gV}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \ln[1 - \exp(-\alpha - \beta\varepsilon)] \mathrm{d}\varepsilon$$

$$= -g\ln[1-\exp(-\alpha)] + gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{5}{2}}(\exp(-\alpha)) \tag{3.225}$$

式中,第一项描述粒子处在基态($\epsilon=\epsilon_0=0$)的贡献,第二项描述粒子处在激发态($\epsilon\neq 0$)的贡献.相应地,有

$$\langle N\rangle = -\frac{\partial\zeta}{\partial\alpha} = \frac{g}{\exp(\alpha)-1} + gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{3}{2}}(\exp(-\alpha)) \tag{3.226}$$

记

$$\begin{cases} \langle N_0\rangle = \dfrac{g}{\exp(\alpha)-1} \\ \langle N_e\rangle = gV\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} J_{\frac{5}{2}}(\exp(-\alpha)) \end{cases} \tag{3.227}$$

则

$$\langle N\rangle = \langle N_0\rangle + \langle N_e\rangle \tag{3.228}$$

式中$\langle N\rangle$表示 Bose 气体总平均粒子数,$\langle N_0\rangle$表示处于基态的平均粒子数,$\langle N_e\rangle$表示处于激发态的平均粒子数.在通常温度下,因$\langle N_0\rangle \ll \langle N\rangle$,故(3.224)式第一式适用.但当温度很低时,$\langle N_0\rangle$的值迅速增大,达到与 N 同数量级,这时(3.224)式第一式已失效,特别地,当 $T\to 0$ 时

$$\langle N_0\rangle = \frac{g}{\exp(\alpha)-1} \sim \langle N\rangle$$

即

$$\alpha \sim \ln\left(1+\frac{g}{\langle N\rangle}\right) \sim \frac{g}{\langle N\rangle} \tag{3.229}$$

由于$\langle N\rangle \gg 1$,故 $\alpha \ll 1$.因而在 0 K 附近,可以认为

$$\exp(\alpha) \sim 1 \tag{3.230}$$

将(4.230)式代入(3.227)式第二式,得到此时处在激发态的粒子数为

$$\langle N_e\rangle = 2.612 gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{3.231}$$

计算中利用了积分公式

$$\begin{cases} I(z) = \displaystyle\int_0^\infty \frac{x^{z-1}\mathrm{d}x}{\exp(x)\pm 1} = \left(1-\begin{Bmatrix} 2^{1-z} \\ 0 \end{Bmatrix}\right)\Gamma(z)\zeta(z) \\ \zeta(z) = \displaystyle\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^z} \\ \Gamma\left(\dfrac{3}{2}\right) = \dfrac{\sqrt{\pi}}{2}, \Gamma\left(\dfrac{5}{2}\right) = \dfrac{3\sqrt{\pi}}{4}, \Gamma(n+1) = n! \\ \zeta\left(\dfrac{3}{2}\right) = 2.612, \zeta\left(\dfrac{5}{2}\right) = 1.341, \zeta(3) = 1.202, \zeta(5) = 1.037 \end{cases} \tag{3.232}$$

式中 $\Gamma(z)$ 为伽玛函数，$\zeta(z)$ 为 B. Riemann ζ 函数.

设 Θ_B 表示"凝聚温度"(即在温度趋近 0 K 的过程中，Bose-Einstein 凝聚将发生而全部粒子仍处在激发态时的温度)，则在(3.231)式中用 N 代替 N_e，即得

$$\Theta_B = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B}\left(\frac{\langle N\rangle}{2.612gV}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{3.233}$$

从而

$$\langle N\rangle = \langle N_0\rangle + \langle N\rangle\left(\frac{T}{\Theta_B}\right)^{\frac{3}{2}}$$

或

$$\frac{\langle N_0\rangle}{\langle N\rangle} = 1 - \left(\frac{T}{\Theta_B}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{3.234}$$

由(3.234)式所描述的变化曲线已标绘在图 3.10 中. 它形象地说明了当温度趋近于 0 K 时所发生的 Bose-Einstein 凝聚现象.

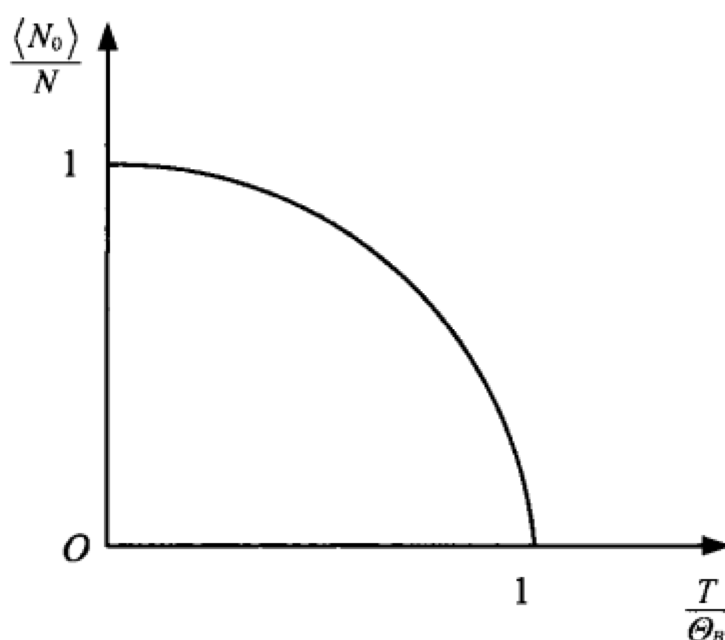


图 3.10 Bose-Einstein 凝聚

注意到 $T<\Theta_B$ 时，条件(3.231)式成立，于是便得到此时 Bose 气体的热力学量

$$\begin{cases} \langle N\rangle = 2.612gV\left(\dfrac{mk_B\Theta_B}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \\ E = 2.012gV\left(\dfrac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\dfrac{(k_B\Theta_B)^{\frac{3}{2}}}{\beta} = 0.770\dfrac{\langle N\rangle}{\beta}\left(\dfrac{T}{\Theta_B}\right)^{\frac{3}{2}} \\ P = 1.341g\left(\dfrac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\dfrac{(k_B\Theta_B)^{\frac{3}{2}}}{\beta} = 0.513\dfrac{\langle N\rangle}{\beta}\left(\dfrac{T}{\Theta_B}\right)^{\frac{3}{2}} \\ S = 3.353gVk_B\left(\dfrac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} = 1.284\langle N\rangle k_B\left(\dfrac{T}{\Theta_B}\right)^{\frac{3}{2}} \end{cases} \tag{2.235}$$

由此推出 Bose 气体的等容热容量为

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}\frac{E}{T} = \frac{3}{2}S = 1.925\langle N\rangle k_B\left(\frac{T}{\Theta_B}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (T<\Theta_B) \tag{3.236}$$

而在高温下热容量趋近于经典值$\frac{3}{2}\langle N\rangle k_B$. 计算表明，Bose 气体的等容热容量在 $T=\Theta_B$处连续，但相应曲线出现转折(见图 3.11).

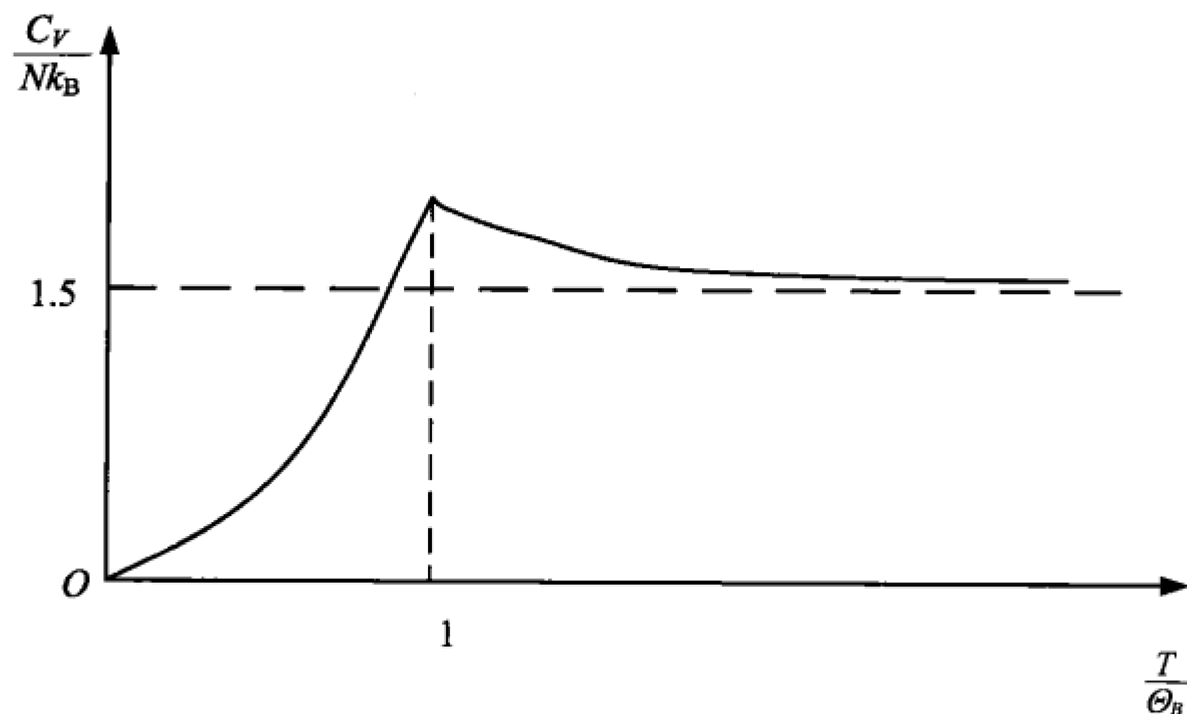


图 3.11　Bose 气体的等容热容量随温度的变化

对"Bose-Einstein 凝聚"现象的物理解释，基本上如上所述. 但也有不同的意见，详见 ter Haar D 的《Elements of Statistical Mechanics》(Rinehart, New York, 1954；中译本《统计力学基础》，上海科学技术出版社，1980)一书.

另外，"Bose-Einstein 凝聚"现象与数学上的"孤立波"有关，国内外在这方面的论文已有很多.

3.4.6　Fermi 气体

电子的自旋为$\frac{1}{2}$，是一种 Fermi 子. 金属中的自由电子气体是一种典型的 Fermi 气体，即服从 Fermi 统计的"量子理想气体". 以下讨论这种 Fermi 气体的性质.

1. Fermi 气体的巨配分函数和热力学量

Fermi 气体的巨配分函数的对数是(2.191)式：

$$\zeta = \ln \widetilde{Z}_1 = \frac{gV}{6\pi^2\hbar^3}\beta(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1}$$

$$= gV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu)) \tag{3.237}$$

式中

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)}\int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}\exp(x)+1}\mathrm{d}x$$

对非相对论 Fermi 气体(注意 $\alpha=-\beta\mu$),由(3.237)式可得

$$\begin{cases}\langle N\rangle=-\dfrac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\alpha}=gV\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}f_{\frac{3}{2}}(\exp(\beta\mu))\\ E=\langle\varepsilon\rangle=-\dfrac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\beta}=\dfrac{3gV}{2\beta}\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))\\ P=\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial V}=\dfrac{g}{\beta}\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))\\ S=k_B\left(\ln\widetilde{Z}-\alpha\dfrac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\alpha}-\beta\dfrac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\beta}\right)\\ \quad=k_BgV\left(\dfrac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\dfrac{5}{2}f_{\frac{5}{2}}(\exp(\beta\mu))-\beta\mu f_{\frac{3}{2}}(\exp(\beta\mu))\right]\end{cases}\tag{3.238}$$

式中$\langle N\rangle$、E、P 和 S 分别是 Fermi 气体的总平均粒子数、总能量、压强和熵. 在计算中应用了数学公式 $f_{\frac{3}{2}}(z)=z\dfrac{\partial}{\partial z}f_{\frac{5}{2}}(z)$.

2. 一般情况下 Fermi 气体的总粒子数、总能量和热容量的近似计算

在 $T\neq0$ K 的一般情况下,非相对论性 Fermi 气体的$\langle N\rangle$和 E 表示式(3.238)式第一式和第二式也可以被写成

$$\begin{cases}\langle N\rangle=\dfrac{gV}{4\pi^2}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\displaystyle\int_0^\infty\dfrac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1}\\ E=\dfrac{gV}{4\pi^2}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\displaystyle\int_0^\infty\dfrac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1}\end{cases}\tag{3.239}$$

可见,μ 是($\langle N\rangle$, V, T)的函数(见(3.238)式第一式). 对一块给定的金属,$\langle N\rangle$和 V 保持不变,因此

$$\mu=\mu(T)\tag{3.240}$$

此函数关系可以"Fermi 能量"ε_F 展开式的形式给出. 为此,可令

$$I=\int_0^\infty\frac{\eta(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1}\tag{3.241}$$

当 $\eta(\varepsilon)=a\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ 和 $a\varepsilon^{\frac{3}{2}}$ $\left(a=\dfrac{gV}{4\pi^2}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right)$时,便得到(3.239)式. 作变量代换 $\beta(\varepsilon-\mu)=z$,上式化为

$$\begin{aligned}I&=\int_{-\beta\mu}^\infty\frac{\eta(\beta\mu+z)}{\beta^2[\exp(z)+1]}\mathrm{d}z=\frac{1}{\beta^2}\int_{-\beta\mu}^0\frac{\eta(\beta\mu+z)}{\exp(z)+1}\mathrm{d}z+\frac{1}{\beta^2}\int_0^\infty\frac{\eta(\beta\mu+z)}{\exp(z)+1}\mathrm{d}z\\ &=-\frac{1}{\beta^2}\int_{\beta\mu}^0\frac{\eta(\beta\mu-z)}{\exp(-z)+1}\mathrm{d}z+\frac{1}{\beta^2}\int_0^\infty\frac{\eta(\beta\mu+z)}{\exp(z)+1}\mathrm{d}z\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\beta^2}\int_0^{\beta\mu}\eta(\beta\mu - z)\left(1 - \frac{1}{\exp(z)+1}\right)dz + \frac{1}{\beta^2}\int_0^{\infty}\frac{\eta(\beta\mu + z)}{\exp(z)+1}dz$$

$$= \int_0^{\mu}\eta(\varepsilon)d\varepsilon - \frac{1}{\beta^2}\int_0^{\beta\mu}\frac{\eta(\beta\mu - z)}{\exp(z)+1}dz + \frac{1}{\beta^2}\int_0^{\infty}\frac{\eta(\beta\mu + z)}{\exp(z)+1}dz \tag{3.242}$$

由于金属的"Fermi 温度"Θ_F(参阅(3.252)式第二式)一般高达 $10^4 \sim 10^5$ K,即在通常情况下 $T \ll \Theta_F$,从而 $\beta\mu \sim \frac{\Theta_F}{T} \gg 1$. 有如此背景,故作为一种近似(第一次近似),可以把第二个积分的上限换成无穷大,于是(3.242)式成为

$$I = \int_0^{\mu}\eta(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{1}{\beta^2}\int_0^{\infty}\frac{\eta(\beta\mu + z) - \eta(\beta\mu - z)}{\exp(z)+1}dz$$

$$= \int_0^{\mu}\eta(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{2}{\beta^2}\eta'(\mu)\int_0^{\infty}\frac{z dz}{\exp(z)+1} + \frac{1}{3\beta^4}\eta'''(\mu)\int_0^{\infty}\frac{z^3 dz}{\exp(z)+1} + \cdots$$

$$= \int_0^{\mu}\eta(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2}\eta'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360\beta^4}\eta'''(\mu) + \cdots \tag{3.243}$$

讨论:

(1) 若令 $\eta(\varepsilon) = \frac{gV}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$,则由(3.243)式得

$$\langle N\rangle = \frac{gV}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\frac{2}{3}\mu^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2}{12\beta^2}\frac{1}{\mu^{\frac{1}{2}}}\right] = \frac{gV}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\mu^{\frac{3}{2}}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{1}{\beta\mu}\right)^2\right] \tag{3.244}$$

(2) 若令 $\eta(\varepsilon) = \frac{gV}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{3}{2}}$,则由(3.243)式得

$$E = \frac{gV}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left[\frac{2}{5}\mu^{\frac{5}{2}} + \frac{\pi^2}{4\beta^2}\mu^{\frac{1}{2}}\right] = \frac{gV}{10\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\mu^{\frac{5}{2}}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{1}{\beta\mu}\right)^2\right] \tag{3.245}$$

如果设 μ_0 是绝对零度时 Fermi 气体的化学势,$\varepsilon_F = \mu_0$,ε_F 为"Fermi 能量",则由(3.245)式(参考下面(3.252)式第一式)可以解出

$$\mu = \varepsilon_F\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{1}{\beta\mu}\right)^2\right]^{-\frac{2}{3}} \approx \varepsilon_F\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{1}{\beta\varepsilon_F}\right)^2\right] \tag{3.246}$$

在(3.246)式中做了第二次近似.将(3.246)式代入(3.245)式,作第三次近似后得到

$$E = \frac{3}{5}\langle N\rangle\varepsilon_F^{-\frac{3}{2}}\varepsilon_F^{\frac{5}{2}}\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{1}{\beta\varepsilon_F}\right)^2\right]^{\frac{5}{2}}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{1}{\beta\varepsilon_F}\right)^2\right]$$

$$\approx \frac{3}{5}\langle N\rangle\varepsilon_F\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{1}{\beta\varepsilon_F}\right)^2\right] \tag{3.247}$$

由此求得电子气体的热容量的近似值为

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2}\frac{\langle N\rangle k_B}{\beta\varepsilon_F} = \frac{\pi^2}{2}\langle N\rangle k_B \frac{T}{\Theta_F} \tag{3.248}$$

它表明，电子对热容量的贡献与温度 T 成正比. 式中 Θ_F 是“Fermi 温度”(参阅(3.252)式第二式).

在常温下，电子气体的热容量极小，与晶格振动的热容量相比可以忽略.

但由于电子气体热容量随温度的一次方下降，而晶格振动的热容量随温度的三次方下降，因此在很低的温度下，电子气体的热容量将不能再被忽略，相反可能成为主要贡献.

3. Fermi 气体统计权重在 $T=0$ K 时的简化

当 $T=0$ K 时，Fermi 气体的统计权重(即一个量子态上的平均粒子数)可被简化为

$$f = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu_0 \\ 0, & \varepsilon > \mu_0 \end{cases} \quad (\text{当 } T = 0\text{ K 时}) \tag{3.249}$$

式中 μ_0 是绝对零度时 Fermi 气体的化学势，又被称为“Fermi 能量”ε_F，$\varepsilon_F=\mu_0$，它表示在 $T=0$ K 时被占据的最高能级的能量. 由(3.249)式可知，小于这个能级的单粒子态都将被填满，而高于这个能级的单粒子态则都是空着的(见图 3.12).

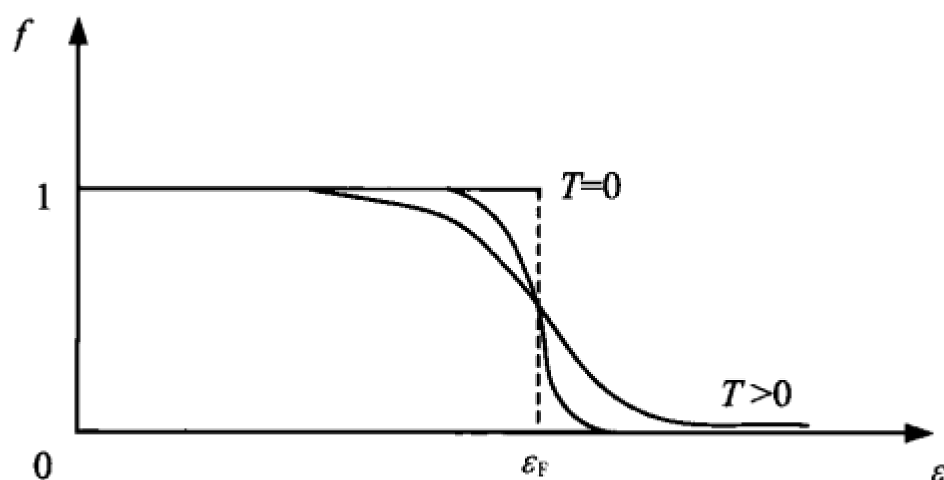


图 3.12 Fermi 分布曲线

将(3.249)式代入(3.238)式第一式，有

$$\langle N\rangle = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^2\,\mathrm{d}p = \frac{gV}{6\pi^2}\frac{p_F^3}{\hbar^3} \tag{3.250}$$

式中 p_F 是相应 ε_F 的电子极限动量(被称为“Fermi 动量”). 由(3.250)式可得

$$p_F = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\right)^{\frac{1}{3}}\hbar \tag{3.251}$$

4. Fermi 能、Fermi 速度和 Fermi 温度

对非相对论性电子气体，$\varepsilon=\dfrac{p^2}{2m}$，由此得 Fermi 能量 ε_F 及 Fermi 温度 Θ_F：

$$
\begin{cases}
\varepsilon_{\mathrm{F}} = \dfrac{p_{\mathrm{F}}^2}{2m} = \dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{6\pi^2\langle N\rangle}{gV}\right)^{\frac{2}{3}} \\
\Theta_{\mathrm{F}} = \dfrac{\varepsilon_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{B}}} = \dfrac{\hbar^2}{2mk_{\mathrm{B}}}\left(\dfrac{6\pi^2\langle N\rangle}{gV}\right)^{\frac{2}{3}}
\end{cases}
\tag{3.252}
$$

将(3.249)式代入(3.238)式第二式，并注意到 $\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m}$，得到非相对论性 Fermi 气体的总能量为

$$
E = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_{\mathrm{F}}}\frac{p^4\mathrm{d}p}{2m} = \frac{gV}{4\pi^2\hbar^3 m}\frac{1}{5}(2m\varepsilon_F)^{\frac{5}{2}} = \frac{gV}{10\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon_{\mathrm{F}}^{\frac{5}{2}}
$$

$$
= \frac{3}{5}\langle N\rangle\varepsilon_{\mathrm{F}} \tag{3.253}
$$

同时，Fermi 速度是

$$
v_{\mathrm{F}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{\mathrm{F}}}{m}} \tag{3.254}
$$

统计力学中的几种特征温度见表 3.2.

表 3.2　统计力学中的几种特征温度

类　别	特征温度的计算公式
转动特征温度	$\Theta^{\mathrm{B}} = \dfrac{\hbar^2}{2Ik_{\mathrm{B}}}$
振动特征温度	$\Theta_i^{\mathrm{C}} = \dfrac{\hbar\omega_i}{k_{\mathrm{B}}}$　（i 为振动模式的编号）
Debye 温度	$\Theta_{\mathrm{D}} = \dfrac{\hbar\omega_{\mathrm{D}}}{k_{\mathrm{B}}}$　$\left(\omega_{\mathrm{D}}^3 = \dfrac{9N}{\dfrac{V}{2\pi^2}\left(\dfrac{1}{c_p^3}+\dfrac{2}{c_s^3}\right)}\right)$
Bose 凝聚温度	$\Theta_{\mathrm{B}} = \dfrac{2\pi\hbar^2}{mk_{\mathrm{B}}}\left(\dfrac{\langle N\rangle}{2.612gV}\right)^{\frac{2}{3}}$　$\left(=3.313\dfrac{\hbar^2}{mk_{\mathrm{B}}}\left(\dfrac{\langle N\rangle}{gV}\right)^{\frac{2}{3}}\right)$
Fermi 温度	$\Theta_{\mathrm{F}} = \dfrac{\hbar^2}{2mk_{\mathrm{B}}}\left(\dfrac{6\pi^2\langle N\rangle}{gV}\right)^{\frac{2}{3}}$　$\left(=7.596\dfrac{\hbar^2}{mk_{\mathrm{B}}}\left(\dfrac{\langle N\rangle}{gV}\right)^{\frac{2}{3}}\right)$

注：可以看出，$\Theta_{\mathrm{F}} > \Theta_{\mathrm{B}}$，即 Fermi 温度大于 Bose 凝聚温度.

【例 3.16】　已知：粒子是非相对论的，自旋为 j；在强简并的理想 Fermi 气体中 $\displaystyle\int_0^{\infty}\frac{D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1} = \int_0^{\mu}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}D'(\mu)\left(\frac{1}{\beta}\right)^2 + \cdots$.

求：Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能.

解：体积 V 中，关于能量 ε 的量子状态数密度为

$$D(\varepsilon) = (2j+1)\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon} = C\sqrt{\varepsilon}$$

式中 C 代表常系数. 当平均粒子数 $\langle N\rangle$, 温度 T 和体积 V 确定时, 化学势 μ 由下式决定:

$$\langle N\rangle = \int_0^{\infty} f(\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = C\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1} = \frac{2}{3}C\mu^{\frac{3}{2}}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{1}{\beta\mu}\right)^2\right]$$

而 Fermi 气体的内能由下式决定:

$$E = \int_0^{\infty}\varepsilon f(\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = C\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\varepsilon^3}\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1} = \frac{2}{5}C\mu^{\frac{5}{2}}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{1}{\beta\mu}\right)^2\right]$$

当 $T\to 0$ 时, 由前一式得

$$\mu_0 = \varepsilon_{\mathrm{F}} = \left(\frac{3\langle N\rangle}{2C}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{6\pi^2\langle N\rangle}{(2j+1)V}\right]^{\frac{2}{3}}$$

在同一式中, 由于方括号内第二项很小, 可用 ε_{F} 代替 μ, 得

$$\mu = \varepsilon_{\mathrm{F}}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{1}{\beta\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2\right]^{-\frac{2}{3}} \approx \varepsilon_{\mathrm{F}}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{1}{\beta\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2\right]$$

将此式代入气体内能的公式, 并作相应的近似, 得(并且同时得到低温 Fermi 气体的内能、Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能、等容热容量、熵和压强)

$$\begin{cases} E = \dfrac{3}{5}\langle N\rangle\varepsilon_{\mathrm{F}}\left[1+\dfrac{5\pi^2}{12}\left(\dfrac{1}{\beta\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2\right] \\ F = E - TS = \dfrac{3}{5}\langle N\rangle\varepsilon_{\mathrm{F}}\left[1-\dfrac{5\pi^2}{12}\left(\dfrac{1}{\beta\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2\right] \\ G = \langle N\rangle\mu = \langle N\rangle\varepsilon_{\mathrm{F}}\left[1-\dfrac{\pi^2}{12}\left(\dfrac{1}{\beta\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2\right] \\ C_V = -k_{\mathrm{B}}\beta^2\left(\dfrac{\partial E}{\partial\beta}\right)_V = \langle N\rangle k_{\mathrm{B}}\dfrac{\pi^2}{2}\left(\dfrac{1}{\beta\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right) \\ S = \displaystyle\int\dfrac{C_V}{T}\mathrm{d}T = -\int\dfrac{C_V}{\beta}\mathrm{d}\beta = \langle N\rangle k_{\mathrm{B}}\dfrac{\pi^2}{2}\left(\dfrac{1}{\beta\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right) \\ P = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \dfrac{2}{5}\dfrac{\langle N\rangle\varepsilon_{\mathrm{F}}}{V}\left[1+\dfrac{5\pi^2}{12}\left(\dfrac{1}{\beta\varepsilon_{\mathrm{F}}}\right)^2\right] = \dfrac{2}{3}\dfrac{E}{V} \end{cases}$$

3.4.7 应用:高温致密物体

温度非常之高或密度非常之大的物体的性质符合 Fermi 统计.

1. 高温致密物体的统计力学描述

处在极高温下的系统, 一方面会有大量粒子和反粒子的不断产生和湮没. 比如, 对正负电子对, 有

$$e^- + e^+ = \gamma \tag{3.255}$$

另一方面, 粒子作剧烈运动, 它们可认为是极端相对论性的, 其能量为

$$\varepsilon = \sqrt{p^2c^2+m^2c^4} \approx cp \tag{3.256}$$

换言之, 其 Hamiltonian 与动量之间的关系类似于光子.

从热力学的观点看, 可以将(3.255)式视为一种"准化学反应". 于是, 在达到平

衡时，反应式两边的“化学势”应该相等.由于光子的“化学势”等于零，因此

$$\mu^- + \mu^+ = 0 \tag{3.257}$$

当温度足够高时，可认为正负电子数相等.于是 $\mu^- = \mu^+$，继而有

$$\mu^- = \mu^+ = 0 \tag{3.258}$$

由于正负电子服从 Fermi 分布，因而将(3.256)式和(3.258)式代入(3.238)式第一式和第二式(参阅例 3.9)，便可得到正负平均电子数及其相应的能量.它们分别是

$$\begin{cases} \langle N^+\rangle = \langle N^-\rangle = \dfrac{gV}{2\pi^2(\hbar c)^3}\displaystyle\int \frac{\varepsilon^2 \mathrm{d}\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon)+1} = \frac{gV}{2\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\int_0^\infty \frac{y^2\mathrm{d}y}{\exp(y)+1} \\ E^+ = E^- = \dfrac{gV}{2\pi^2(\hbar c)^3}\displaystyle\int \frac{\varepsilon^3 \mathrm{d}\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon)+1} = \frac{gV}{2\pi^2\beta}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\int_0^\infty \frac{y^3\mathrm{d}y}{\exp(y)+1} \end{cases} \tag{3.259}$$

即

$$\begin{cases} \langle N^+\rangle = \langle N^-\rangle = \dfrac{3gV}{4\pi^2}\left(\dfrac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\zeta(3) = 0.9015\,\dfrac{gV}{\pi^2}\left(\dfrac{1}{\beta\hbar c}\right)^3 \\ E^+ = E^- = \dfrac{gV}{2\pi^2\beta}\left(\dfrac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\dfrac{7\pi^4}{120} = \dfrac{7\pi^2 gV}{240\beta}\left(\dfrac{1}{\beta\hbar c}\right)^3 \end{cases} \tag{3.260}$$

上述(3.259)式中

$$\int_0^\infty \frac{y^2\mathrm{d}y}{\mathrm{e}^y+1} = \frac{3}{2}\zeta(3)\ , \quad \int_0^\infty \frac{y^3\mathrm{d}y}{\mathrm{e}^y+1} = \frac{7\pi^4}{120}, \quad y = \beta\varepsilon \tag{3.261}$$

由辐射场能量(见(3.161)式)

$$E = \frac{4\sigma}{c}VT^4 = \frac{4}{c}\frac{1}{60}\frac{\pi^2 k_\mathrm{B}^4}{\hbar^3 c^2}VT^4 = \frac{V}{15}\frac{\pi^2}{\beta^4(\hbar c)^3} \tag{3.262}$$

可知

$$E^+ = E^- = \frac{7}{16}gE \tag{3.263}$$

若令 $\rho = \dfrac{E}{V}$ 表示系统的能量密度，则当系统是 Fermi 系统时，其能量密度为

$$\rho_\mathrm{F} = \frac{7}{16}g_\mathrm{F}\rho_\nu \tag{3.264}$$

式中 g_F 是 Fermi 能量简并度，对电子 $g_e = 2$；ρ_ν 是辐射场(光子场)能量密度.类似地，当系统是 Bose 系统时，它的能量密度为

$$\rho_\mathrm{B} = \frac{1}{2}g_\mathrm{B}\rho_\nu \tag{3.265}$$

式中 g_B 是 Bose 子简并度，对光子 $g = 2$.

2. 天体物理学中的高温致密物体

符合 Fermi 统计的高温致密物体的事例存在于天体物理学中.科学家们认为，在宇宙早期，$\dfrac{1}{\beta} = k_\mathrm{B}T$ 相当于甚至超过电子的静止质量 mc^2 (≈1 MeV)，因而相应

的温度高达 $T\sim10^9$ K.此时的宇宙是可以被认为是一个多种粒子组分不断转化、产生、湮灭而形成的化学热平衡体系.宇宙总能量密度是各组分能量密度之和,即

$$\begin{cases}\rho = \left(\dfrac{1}{2}\sum_B g_\mathrm{B} + \dfrac{7}{16}\sum_F g_\mathrm{F}\right)\rho_\nu = \dfrac{\pi^2}{30}g_S T^4 \\ g_S = \sum_B g_\mathrm{B} + \dfrac{7}{8}\sum_F g_\mathrm{F}\end{cases} \tag{3.266}$$

有了密度和温度之间的关系之后,通过宇宙学模型中的 Friedmann 方程(A. A. Friedmann,1888~1925)就可以得到时间和温度之间的关系.利用这一关系,马上可算出相应如此高温度的时间估计在 $10^2\to10^3$ s 之间.这一膨胀宇宙的极早期乃是宇宙原初元素合成时期.

根据天体演化理论,恒星像生命物体一样也会经历诞生、成长和衰老的过程.恒星演化的早期,星际物质凝缩形成原始星.原始星在“引力”(“引力”这个词之所以打上引号,是因为根据广义相对论“引力”只不过是时空弯曲的一种“效应”)作用下收缩,密度增大,中心区温度升高,导致氢燃烧成氦的核反应,成为主星序上的一颗星(主序星).恒星在主星序上宁静而稳定地发光并骤然减小引起“引力”坍缩,恒星便由主序星变成致密星,进入其晚年.致密星是恒星演化的最终阶段.确定一颗恒星是否演化成白矮星、中子星和黑洞(见图 3.13),基本上取决于它的质量.

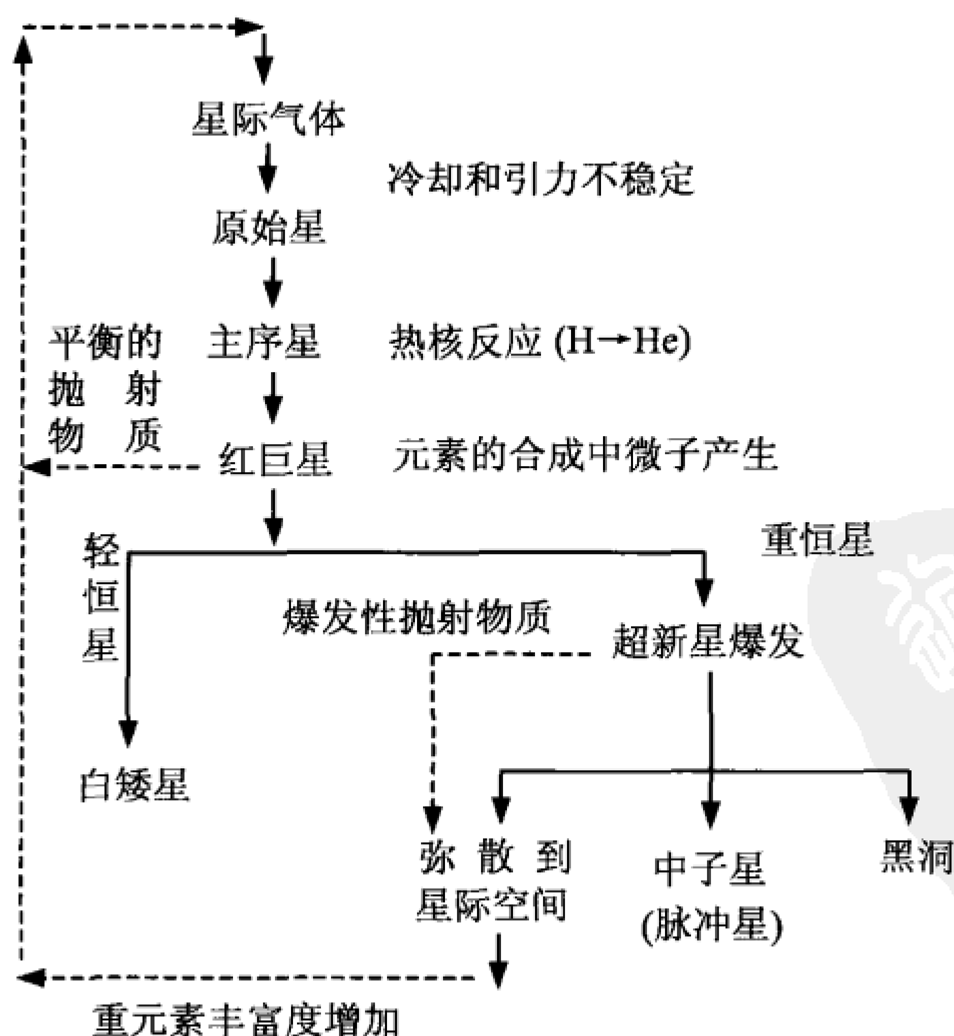


图 3.13 恒星演化过程图

具体天体物理学方面的讨论由于与统计力学无关,故不再详述.

3.5 常用的配分函数及其应用(有“显关联”系统的 Boltzmann 统计)

在本节中,需要提醒注意的是以下 5 点:

(1) 有“显关联”的系统是自然界中“出现”(或者“存在”)最多的系统(甚至几乎“所有的系统”都是有“显关联”的,无“显关联”的系统只是极少数理想状态),因而也是近代统计力学中最为关心、最值得研究的系统(近代统计力学中最为关心、最值得研究的另一个问题是第 4 章中的“相变和临界现象”).

(2) Euler 描述的“系综理论”之所以被提出来,Lagrange 描述(或用“派球入盒”方法描述)的“系统理论”(或“近独立子系统理论”)之所以被抛弃,都与“自然界中所有的系统都是有‘显关联’的”这一客观事实和认识有关.

(3) 一般来说,由于“相对论粒子”是“局域”的,因而有“显关联”的系统与相对论无关.换言之,对有“显关联”的系统来说,在其配分函数的常规部分(即(2.169)式)中总是有 $l=2$.

(4) 正由于自然界中所存在的“显关联”是千变万化的,因而有“显关联”系统的 Boltzmann 统计的精确解(用常用简单函数关系表示的完整的“配分函数”)只是凤毛麟角、少而又少的,大量的求解只能依靠近似方法来处理.

(5) 有“显关联”的系统中的“显关联”,是由“相互作用势能”的主要部分 $U(r_{ij})$(式中 $r_{ij}=|q_k^{(i)}-q_k^{(j)}|$,或干脆将 r_{ij} 记为 r)来表示的.

3.5.1 有“显关联”系统的 Boltzmann 统计的精确解:两粒子系统

有“显关联”系统的 Boltzmann 统计的精确解只有很少几个,但却是统计力学理论工作者所梦寐以求的.谨举以下两例(两粒子系统)说明之.

【例 3.17】 已知:N 个无相互作用的双原子分子(两原子之间当然有“显关联”相互作用)在温度 T 时封闭于容积为 V 的箱体中,其中单个分子的 Hamiltonian 为

$$\epsilon=\frac{1}{2m}[(p_k^{(1)})^2+(p_k^{(2)})^2]+\frac{1}{2}kr_{12}^2\quad(r_{12}=|q_k^{(1)}-q_k^{(2)}|)$$

求:(1) 系综的配分函数;

(2) 系综的 Helmholtz 自由能,等容热容量;

(3) 分子直径的方均值 $\langle r_{12}^2\rangle$.

解:本题中尽管分子之间无“显关联”相互作用,但双原子之间是有“显关联”相互作用的.因而统计方法不能用“系统理论”的,而只能用 Gibbs“系综理论”的.

(1) 单个分子(系统)的配分函数为

$$Z_1 = \int \exp(-\beta\varepsilon)\prod_{k=1}^{3} \mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(1)}\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}p_k^{(2)}\mathrm{d}q_k^{(2)}$$

$$= \left(\frac{m}{\beta\hbar}\right)^3\int \exp\left[-\frac{\beta k r_{12}^2}{2}\right]\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}q_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(2)}$$

因而,系综的配分函数为

$$Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{m}{\beta\hbar}\right)^{3N}\left[\int \exp\left(-\frac{\beta k}{2}r_{12}^2\right)\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}q_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(2)}\right]^N$$

作变量代换

$$\sqrt{(q_k^{(1)} - q_k^{(2)})^2} = |q_k^{(1)} - q_k^{(2)}| = r_{12} = z$$

则有

$$Z = \left(\frac{\mathrm{e}V}{N}\right)^N\left(\frac{m}{\beta\hbar}\right)^{3N}\left[\int \exp\left(-\frac{\beta k z^2}{2}\right)\mathrm{d}^3 z\right]^N$$

再变换到球坐标系,令 $a = \frac{1}{2}\beta k$,得到

$$Z = \left(\frac{4\pi\mathrm{e}V}{N}\right)^N\left(\frac{m}{\beta\hbar}\right)^{3N}\left[\int_0^\infty r^2\exp(-ar^2)\mathrm{d}r\right]^N$$

$$= \left(\frac{4\pi\mathrm{e}V}{N}\right)^N\left(\frac{m}{\beta\hbar}\right)^{3N}\left[-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\int_0^\infty \exp(-ar^2)\mathrm{d}r\right]^N$$

$$= \left(\frac{4\pi\mathrm{e}V}{N}\right)^N\left(\frac{m}{\beta\hbar}\right)^{3N}\left[\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{2}{\beta k}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$$

$$= \left(\frac{4\pi\mathrm{e}V}{N}\right)^N\left(\frac{1}{\beta}\right)^{\frac{9N}{2}}\left[\sqrt{\frac{2\pi}{k}}\frac{m}{\hbar}\right]^{3N}$$

(2)

$$\begin{cases} F = -\dfrac{\ln Z}{\beta} = -\dfrac{1}{\beta}\ln\left[\dfrac{\mathrm{e}V}{N}\left(\dfrac{1}{\beta}\right)^{\frac{9}{2}}\left(\sqrt{\dfrac{2\pi}{k}}\dfrac{m}{\hbar}\right)^3\right]^N \\ E = -\dfrac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = \dfrac{9N}{2\beta} \\ C_V = \left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_V = -k_{\mathrm{B}}\beta^2\left(\dfrac{\partial E}{\partial\beta}\right)_V = k_{\mathrm{B}}\beta^2\left(\dfrac{\partial^2\ln Z}{\partial\beta^2}\right)_V = \dfrac{9}{2}Nk_{\mathrm{B}} \end{cases}$$

(3) 利用求平均值的方法,可得

$$\langle r_{12}^2\rangle = \frac{\int (q_k^{(1)} - q_k^{(2)})^2\exp(-\beta\varepsilon)\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(1)}\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}p_k^{(2)}\mathrm{d}q_k^{(2)}}{\int \exp(-\beta\varepsilon)\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(1)}\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}p_k^{(2)}\mathrm{d}q_k^{(2)}}$$

$$= \frac{\int_0^\infty z^4\exp(-az^2)\mathrm{d}z}{\int_0^\infty z^2\exp(-az^2)\mathrm{d}z} = \frac{\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}a^2}\int_0^\infty \exp(-az^2)\mathrm{d}z}{-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\int_0^\infty \exp(-az^2)\mathrm{d}z} = \frac{3}{\beta k}$$

【例 3.18】 已知:N 个无相互作用的双原子分子在温度 T 时封闭于容积为 V 的箱体中,其中

单个分子的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}[(p_k^{(1)})^2 + (p_k^{(2)})^2] + k\,|r_{12} - r_0|$$

式中 ε 和 r_0 为正的常数，$r_{12} = |q_k^{(1)} - q_k^{(2)}| = \sqrt{(q_k^{(1)} - q_k^{(2)})^2}$.

求：(1) 系综的配分函数；

(2) 系统的 Helmholtz 自由能和等容热容量.

解：本题中尽管分子之间无“显关联”相互作用，但双原子之间是有“显关联”相互作用的.因而统计方法不能用“系统理论”的，而只能用 Gibbs“系综理论”的.

(1) 单个分子(系统)的配分函数为

$$Z_1 = \frac{1}{h^6}\int \exp(-\beta\varepsilon)\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(1)}\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}p_k^{(2)}\mathrm{d}q_k^{(2)}$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^3\int \exp[-\beta k\,|r_{12} - r_0|]\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}q_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(2)}$$

因而，系综的配分函数为

$$Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3N}\left[\int \exp(-\beta k\,|r_{12} - r_0|)\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}q_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(2)}\right]^N$$

变换成球坐标后成为

$$Z = \left(\frac{4\pi eV}{N}\right)^N\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3N}\left[\int_0^{\infty} r^2\exp(-\beta k\,|r - r_0|)\mathrm{d}r\right]^N$$

$$= \left(\frac{4\pi eV}{N}\right)^N\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3N}\left[\int_0^{r_0} r^2\exp(-\beta k\,|r - r_0|)\mathrm{d}r + \int_{r_0}^{\infty} r^2\exp(-\beta k\,|r - r_0|)\mathrm{d}r\right]^N$$

$$= \left(\frac{4\pi eV}{N}\right)^N\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3N}\left[\frac{2r_0^2}{\beta k} + \frac{4}{(\beta k)^3} - \frac{2}{(\beta k)^3}\exp(-\beta k r_0)\right]^N$$

(2) 由上式，可得 Helmholtz 自由能为

$$F = -\frac{\ln Z}{\beta}$$

$$= -\frac{1}{\beta}\left[\ln\left(\frac{4\pi eV}{N}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^3\right)^N - 3N\ln(\beta) + N\ln 2\left(\frac{r_0^2}{\beta k} + \frac{1}{(\beta k)^3}(2 - \exp(-\beta k r_0))\right)\right]$$

因此

$$C_V = k_B\beta^2\left(\frac{\partial^2\ln Z}{\partial\beta^2}\right)_V = k_B\left\{6 - \frac{x^2[2(x^2-2) + (x+2)^2\exp(-x)]}{[x^2 + 2 - \exp(-x)]^2}\right\}$$

式中 $x = \beta k r_0 = \dfrac{kr_0}{k_B T}$.

讨论：

(1) 从以上两例中可以发现，双原子分子这一“系统”(“分子”)是由两个“子系统”(“原子”)组成的，因而系统的“Hamiltonian”ε 包含有两个“子系统”的位形 $q_k^{(i)}$ 和动量 $p_k^{(i)}$ $(i = 1,2)$.依此类推，在“多原子分子”系统中，$i = 1,2,\cdots$.

(2) 在原子之间有“显关联”相互作用的系统(尽管分子之间无“显关联”相互作

用)中,其"Hamiltonian" ε 中的"相互作用势能"一般是 $r_{ij}=|q_k^{(i)}-q_k^{(j)}|=\sqrt{(q_k^{(i)}-q_k^{(j)})^2}$的函数.即使将"相互作用势能"展开成 $r_{ij}=|q_k^{(i)}-q_k^{(j)}|$的 Taylor 级数形式并略去高次相互作用项,其对应的配分函数一般来说仍然很难计算.两粒子系统中也仅有个别可解的算例.

3.5.2 非理想气体的正则配分函数以及"位形积分"的引入

当气体中的分子间"显关联"相互作用不可忽略时,此相互作用势能必将对气体的宏观性质产生影响;这种气体被称为"非理想气体".在热力学中,非理想气体的状态方程的一般形式是用如下的 Kamerlingh-Onnes 方程(H. Kamerlingh-Onnes, 1853～1926)来描述的:

$$\begin{cases} PV = A + \dfrac{B}{V} + \dfrac{C}{V^2} + \dfrac{D}{V^3} + \cdots \\ PV = A + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \cdots \end{cases} \tag{3.267}$$

式中 A、B 和 B'、C 和 C'、D 和 D'……分别称为第一、第二、第三……位力(virial)系数,这些系数在一般情况下都是温度 T 的函数."系综理论"统计力学的任务之一就是要用数理统计的方法导出以上的各级位力系数,即得到 Kamerlingh-Onnes 方程."位力(virial)"这一名词是 Claussius 首先引入气体运动论的(但"Claussius 位力"定义为通常所说"位力"的$\frac{1}{2}$),而"位力(virial)系数"这一名称则是 Kamerlingh-Onnes 首先应用的.

有关非理想气体状态方程主要是对 van der Waals 气体状态方程(J. D. van der Waals, 1837～1923)的讨论,首先是由 H. D. Ursell 于 1927 年(Cambridge Phil. Soc., 1927, 23, 685)提出来的.有些人认为 Kamerlingh-Onnes 方程(3.267)式,也许在某种程度上包括 Dieterici 气体(B)状态方程,都只是一种"数学展开"、"不太物理",只有 van der Waals 状态方程才是"有物理内容"的.

为简单起见,以下仅讨论单原子分子气体的方程;N 个分子的 Hamiltonian 的一般形式是

$$\varepsilon = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + U(q_k) \quad (k = 1,2,\cdots,3N) \tag{3.268}$$

等号右边第一项为 N 个分子的总动能;第二项则是分子间相互作用的总势能,其中(q_k)表示各分子(系统)的空间坐标.可以看出,在用统计力学推导非理想气体的状态方程时,其统计方法必然是系综的.由于分子之间作用的力程只是分子本身大小的若干倍,因此在分子数密度不是很大的条件下,3 个以上的分子同时进入同一个力程范围内的概率是非常之小的.换言之,只须考虑分子之间的两两相互作用势能 $U(q_k)=U(r)$即可,其中 $r=|q_k^{(i)}-q_k^{(j)}|$是第 i 个分子(系统)与第 j 个分子(系

统)之间的距离.这相当于取了第一次近似.

田长霖和 J. H. Lienhard 说道:“这种近似,① 任何一对分子间的作用势能可以认为只是它们之间距离的函数.不管它们的相对取向.它适用于没有极性的球对称势,这通常是无极性的不带电的分子球对称作用势.对于带有永久偶极矩的、总体不是球对称的或带电的分子,要用更为一般的方法进行处理.② 气体的势能是所有成对的势能之和.对于不是太稠密的气体,这样规定是合适的.实质上这表明气体足够稀薄,在每一时刻只有两两粒子相互作用,其他的相互作用能可以忽略.”

L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz(Landau 学派以其“物理直观性”而著称)则认为:“这样的假设一点也不会影响所得到的公式的普遍性,因为由于自由能的可加性早就知道它具有形式 $F=Nf\left(T,\dfrac{V}{N}\right)$,所以对于少量气体所推导出来的公式自动地也适用于任何数量的气体.”

于是,可将总势能近似地取为

$$U(q_k)=u_{12}+u_{13}+\cdots+u_{N-1,N}=\sum_{i<j}^{N}u_{(ij)}(r) \tag{3.269}$$

式中 $u_{(ij)}=u_{(ij)}(r)$表示两个分子(系统)之间的相互作用势能,即气体分子之间相互作用的总势能;下标(ij)外的圆括号(　)是为了表明 $u_{(ij)}$不是张量而只是一个标量(在后面的讨论中,为了与习惯保持一致将取消圆括号);约束条件 $i<j$ 表示两个分子(系统)之间的距离只能取一次,不能重复取值(但是在最初推导 van der Waals 气体状态方程时,没有认识到这一点:i,j 是可以重复取值的).

李政道指出:“粒子间的势能 $u_{(ij)}$仅是 $r=|q_k^{(i)}-q_k^{(j)}|$的函数,唯一的要求是势能衰减得比$\dfrac{1}{r^3}$快.”Landau 和 Lifshitz 也指出,为了保证后面推导中一个积分的收敛,“分子之间的相互作用力必须在很大的距离下按 r^{-3}的幂次规律而下降”.通常对于所有的原子气体或分子气体来说,这一条件总是能够满足的.

于是,利用(3.268)式即可得到的正则配分函数为

$$\begin{aligned}Z&=\frac{1}{N!}\int\cdots\int\exp\left[-\beta\left(\sum_{k=1}^{3N}\frac{p_k^2}{2m}+\sum_{i<j}u_{(ij)}\right)\right]\prod_{k=1}^{N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k\\&=\frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\int\cdots\int\exp\left(-\beta\sum_{i<j}u_{(ij)}\right)\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}q_k\\&=\left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N\cdot Z^U\end{aligned} \tag{3.270}$$

其中

$$Z^U=\int\exp[-\beta U(q_k)]\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}q_k=\int\cdots\int\exp\left(-\beta\sum_{i<j}u_{(ij)}\right)\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}q_k \tag{3.271}$$

Z^U 被称为“位形积分”(实际上就是用分子之间的距离表示的、仅考虑分子之间

相互作用的"子配分函数").

对于气体来说,分子之间的"显关联"相互作用实际上并不太强因而它不足以形成"束缚态".特别是当相对坐标 $r=|q_k^{(i)}-q_k^{(j)}|$ 大于分子之间的作用"力程"的范围时,$u(r)$实际上近似为零.将(3.271)式中积分号下的每一个 $\exp(-\beta u_{(ij)})$ 按Taylor级数展开,有

$$\exp(-\beta u_{(ij)})=1-\beta(u_{(ij)})+\frac{1}{2!}\beta^2(u_{(ij)})^2-\frac{1}{3!}\beta^3(u_{(ij)})^3+\cdots \tag{3.272}$$

令

$$f_{(ij)}=-\beta u_{(ij)}+\frac{1}{2!}\beta^2(u_{(ij)})^2-\frac{1}{3!}\beta^3(u_{(ij)})^3+\cdots \tag{3.273}$$

得到

$$f_{(ij)}=\exp(-\beta u_{(ij)})-1 \tag{3.274}$$

式中 $f_{(ij)}$ 被称为"二粒子函数"(由此可以看出 $f_{(ij)}$ 也是个小量).从现在起,将下标(ij)外的圆括号( )打开,以与习惯保持一致.

于是"位形积分"Z^U 中的被积函数可以展开如下:

$$\begin{aligned}\exp(-\beta\sum_{i<j}u_{ij})&=\prod_{i<j}(1+f_{ij})\\&=1+\sum_{i<j}f_{ij}+\sum_{i<j}\sum_{i'<j'}f_{ij}f_{i'j'}+\sum\sum\sum fff+\cdots\end{aligned} \tag{3.275}$$

由 f_{ij} 的定义(3.290)式可知,(3.291)式等号右边各项代表分子之间相互作用的各种组合状态对"位形积分"Z^U 的贡献:第一项的1是单个分子状态(即 $u=0$)的贡献;第二项 $\sum_{i<j}f_{ij}$ 全部是一对分子作用状态的贡献;第三项 $\sum_{i<j}\sum_{i'<j'}f_{ij}f_{i'j'}$ 中除有成对分子相互作用外,还包含 $i=i'$(即 $f_{ij}f_{i'j'}$)等3个分子之间的两两相互作用的贡献.依此类推,(3.275)式包括了所有各种数目的分子相互作用的组合状态.其每一项的结构,类似于一个 $N\times N$ 阶矩阵的$\frac{1}{2}N(N-1)$个"偏""不变量"(当然必须满足约束条件 $i<j$).举例来说:① 对两粒子系统,$N=2$,其1阶"偏""不变量"是 f_{12};② 对三粒子系统,$N=3$,其1阶"偏""不变量"是 $f_{12}+f_{13}+f_{23}$,其2阶"偏""不变量"是 $f_{12}f_{13}+f_{12}f_{23}+f_{13}f_{23}$,其3阶"偏""不变量"是 $f_{12}f_{13}f_{23}$.

于是,(3.275)式的"位形积分"可写成

$$Z^U=\int\cdots\int\left(1+\sum_{i<j}f_{ij}+\sum_{i<j}\sum_{i'<j'}f_{ij}f_{i'j'}+\cdots\right)\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}q_k \tag{3.276}$$

3.5.3 有"显关联"系统的Boltzmann统计的近似解：非理想气体状态方程的推导

1. 非理想气体状态方程的数学基础

在(3.276)式中再作第二次近似：假设 u_{ij} 与"热运动能量"$\frac{1}{\beta}=k_{\mathrm{B}}T$ 相比要小得多，因而可以略去两个 f 以上相乘的求和项，变被积函数为 $\left(1+\sum\limits_{i<j}f_{ij}\right)$. 另外注意到 $\int\cdots\int\prod\limits_{k=1}^{3N}\mathrm{d}q_k = V^N$（$V^N$ 是"系综理论"中的写法），以及 f_{ij} 的不同 i、j 值的各个积分都相等，于是

$$\int\cdots\int f_{12}\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}q_k = \cdots = \int\cdots\int f_{ij}\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}q_k = V^{N-2}\iint f_{12}\prod_{k=1}^{3\times2}\mathrm{d}q_k \tag{3.277}$$

(3.277)式对 f_{12} 的积分时可置坐标原点于第一个分子上，因而可以用相对坐标 r 和 $f_{12}(r)$ 表示其中的自变量和因变量，于是

$$\iint f_{12}\prod_{k=1}^{3\times2}\mathrm{d}q_k = \int f(r)\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}q_k^{(2)}\int\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}q_k^{(1)}$$

$$= V\iiint f(r)r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = 4\pi V\int_0^\infty f(r)r^2\mathrm{d}r \tag{3.278}$$

由于 $\sum\limits_{i<j}f_{ij}$ 共有 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 对分子，因而由(3.270)式得到

$$Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\left\{V^N+\frac{1}{2}N(N-1)V^{N-1}4\pi\int_0^\infty f(r)r^2\mathrm{d}r\right\}$$

$$\approx\left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N\left\{1+\frac{N^2}{V}\cdot2\pi\int_0^\infty f(r)r^2\mathrm{d}r\right\} \tag{3.279}$$

其中又进行了第三次近似.

令

$$B = -2\pi N\int_0^\infty f(r)r^2\mathrm{d}r = -2\pi N\int_0^\infty\{\exp[-\beta u(r)]-1\}r^2\mathrm{d}r \tag{3.280}$$

(Landau 和 Lifshitz 认为，为了保证(3.280)这样的式子收敛，分子之间的相互作用力必须在很大的距离下按 r^{-3} 的幂次规律而下降.)将(3.280)式代入式(3.279)式，就得到

$$Z = \left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N\left(1-\frac{NB}{V}\right) = Z^A\cdot\left(1-\frac{NB}{V}\right) \tag{3.281}$$

式中 $Z^A=\left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N$ 是"配分函数 Z 的常规部分".

利用压强 P 与配分函数的对数 $\ln Z$ 之间的公式，并取 $\dfrac{1}{1-\dfrac{NB}{V}}\approx 1+\dfrac{NB}{V}$（第四次近似），最后得到

$$P=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z\approx\frac{N}{\beta V}\left(1+\frac{B}{V}\right)$$

或

$$PV=Nk_{\mathrm{B}}T\left(1+\frac{B}{V}\right) \tag{3.282}$$

此即所求得的近似的非理想气体方程. 其中 $Nk_{\mathrm{B}}T$ 为第一"位力系数"，$Nk_{\mathrm{B}}TB$ 为第二"位力系数". 在通常情况下，这个由二级"位力系数"表示的气态方程已经足够精确. 为此，只要将分子作用势能 $u(r)$ 代入(3.279)式和(3.280)式就可以得到非理想气体的状态方程.

Landau 和 Lifshitz 的做法稍有不同：他们先由"配分函数"找到 Helmholtz 自由能 F 的表达式，然后再由 $P=-\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ 得到状态方程.

讨论：必须指出的是，上述推导在数学上物理学上是不够严谨的. 即

(1) f_{ij} 虽然可以被视为小量，但 $\sum\limits_{i<j}f_{ij}$ 求和的项数却有 $\dfrac{N(N-1)}{2}$ 项，N 是个大数，因此 $\sum\limits_{i<j}f_{ij}$ 不一定比 1 小. 同理 $\sum\limits_{\substack{i<j\\ i'<j'}}f_{ij}f_{i'j'}$ 的数值也不一定比 $\sum\limits_{i<j}f_{ij}$ 小. 所以，"第二次近似" 略去 $\sum\limits_{\substack{i<j\\ i'<j'}}f_{ij}f_{i'j'}$ 及以下(以后)各项是没有道理的.

(2) 在"第四次近似"取 $\dfrac{1}{1-\dfrac{NB}{V}}\approx 1+\dfrac{NB}{V}$ 中，N 和 V 都很大，而 $\dfrac{N}{V}$ 是个常量. 尽管 B 很小，但 $\dfrac{NB}{V}$ 实际上并不小，所以"第四次近似"的理由也不足.

故此方法还有必要进行修改.

2. van der Waals 气体状态方程的导出

将上述理论应用于"Sutherland 分子力模型"(G. B. B. M. Sutherland). "Sutherland分子力模型"假设气体分子是由有相互吸引力的钢球组成的，分子作用势能 $u(r)$ 如图 3.14 所示.

现在由此条件求 1 mol 气体的状态方程. 由给定的 $u(r)$ 可知：当 $r\leqslant 2r_0$ 时，有 $u(r)=\infty$；当 $r>2r_0$ 时，有 $u(r)\leqslant 0$，且可取 $\exp[-\beta u(r)]\approx 1-\beta u(r)$，所以由(3.280)式可得 B 值为

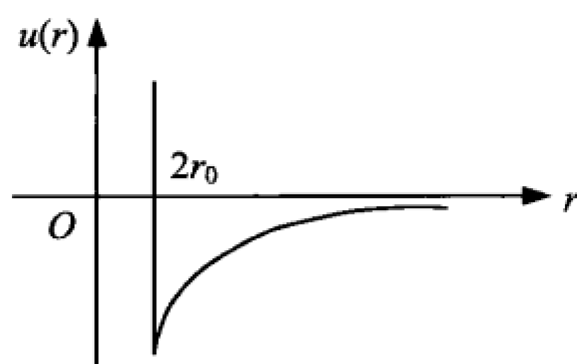


图 3.14　分子作用势能 $u(r)$

$$B = -2\pi N\left\{\int_0^{2r_0}\{\exp[-\beta u(r)]-1\}r^2\mathrm{d}r + \int_{2r_0}^{\infty}\{\exp[-\beta u(r)]-1\}r^2\mathrm{d}r\right\}$$

$$= 4N\cdot\frac{4}{3}\pi r_0^3 + 2\pi N\beta\int_{2r_0}^{\infty}u(r)r^2\mathrm{d}r = b - \frac{a}{RT} \tag{3.283}$$

式中

$$\begin{cases} b = 4N\cdot\dfrac{4}{3}\pi r_0^3 \\ a = -2\pi N\left(\dfrac{R}{k_B}\right)\displaystyle\int_{2r_0}^{\infty}u(r)r^2\mathrm{d}r \end{cases} \tag{3.284}$$

对 1 mol 气体而言，有 $N = N_A$ 及 $N_A k_B = R$，因而(3.284)式是

$$\begin{cases} b = 4N_A\cdot\dfrac{4}{3}\pi r_0^3 \\ a = -2\pi N_A^2\displaystyle\int_{2r_0}^{\infty}u(r)r^2\mathrm{d}r \end{cases}$$

代此式入(3.282)式，于是对 1 mol 气体就得到

$$\frac{\left(P + \dfrac{a}{v^2}\right)v}{1 + \dfrac{b}{v}} = RT$$

经整理，可化为

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \tag{3.285}$$

这正是 van der Waals 气体状态方程的形式. 由(3.284)式的定义式可知，b 是分子斥力形成的分子固有体积总和的 4 倍，而$\frac{a}{v^2}$则是分子引力势所产生的附加压强(内压强).

以上就是由微观模型推导 van der Waals 气体状态方程的全过程. 但李政道在

《统计力学》一书中提醒读者注意："van der Waals 气体状态方程高于三级的展开是完全错误的."

【例 3.19】 已知：非理想气体其二分子之间的"显关联"相互作用势能为

$$U(r)=\begin{cases}\infty & (r<r_0)\\ -k\left(\dfrac{r_0}{r}\right)^6 & (r>r_0)\end{cases}$$

求：(1) 第二位力(virial)系数 B，式中 $B=\dfrac{N}{2}A$，而

$$A=-4\pi\int f(r)r^2\mathrm{d}r=4\pi\int_0^\infty r^2[1-\exp(-\beta U(r))]\mathrm{d}r$$

(2) 状态方程的一阶修正；

(3) 内能.

解：(1) 将已知的 $U(r)$ 代入 A，得

$$A=4\pi\int_0^{r_0}r^2\mathrm{d}r+4\pi\int_{r_0}^\infty r^2\left[1-\exp\left(\beta k\left(\frac{r_0}{r}\right)\right)\right]\mathrm{d}r=\frac{4\pi r_0^3}{3}(1-\beta k)$$

于是

$$B=\frac{2\pi}{3}Nr_0^3(1-\beta k)$$

(2) 状态方程为

$$P=\frac{N}{\beta V}\left(1+\frac{1}{2}\frac{NA}{V}\right)=\frac{N}{\beta V}\left[1+\frac{2\pi Nr_0^3}{3V}(1-\beta k)\right]$$

式中方括号的第二项即为状态方程的一阶修正.令

$$a=\frac{2\pi}{3}r_0^3N^2k$$

$$b=\frac{2\pi}{3}r_0^3N$$

且 $b\ll V$，则状态方程的一阶修正可改写为

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=Nk_\mathrm{B}T$$

(3) 系综的配分函数为

$$Z=\left[\frac{\mathrm{e}}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N\cdot Z^U$$

其中

$$Z^U=\int\exp\left(-\beta\sum U(r)\right)\prod_i\mathrm{d}q_i=V^N-\frac{N^2}{2}V^{N-1}A=V^N\left(1-\frac{N^2}{2V}A\right)$$

即

$$Z^U=V^N\left[1-\frac{a}{V}\left(\frac{1}{k}-\beta\right)\right]$$

所以

$$Z = \left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \cdot \left[1 - \frac{a}{V}\left(\frac{1}{k} - \beta\right)\right] = Z^A \cdot \left[1 - \frac{a}{V}\left(\frac{1}{k} - \beta\right)\right]$$

从而可得

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} - \frac{a}{V} = \frac{3}{2}Nk_B T - \frac{a}{V}$$

3.5.4 有"显关联"系统的 Boltzmann 统计的精确解:非理想气体的集团展开法

以上用近似方法处理非理想气体问题时,只考虑了两分子系统的"显关联"相互作用总势能.然而当分子数密度足够高,以至于 3 个以上分子系统的两两"显关联"相互作用不能忽略时,"略去两个 f 以上相乘的求和项,取被积函数为 $(1 + \sum_{i<j} f_{ij})$" 就不对了.为了使得"真实气体"的"配分函数"能够精确到(3.281)式,就必须引入新的研究方法.对真实气体的研究工作首先是由 H. D. Ursell 提出的.1937 年前后,由 J. E. Mayer 和 M. G. Mayer 夫妇等人创立的"分子集团展开方法"可以严格地计算这种条件下的非理想气体状态方程.1938 年 B. Kahn 和 G. E. Uhlenbeck(Physics, 1938,5,399)将此方法推广于"量子"非理想气体,并由李政道和杨振宁加以补充和完善(1959).为简单起见,这里仍以一种成分的单原子分子气体为对象来介绍此种方法.

1. 引入"分子集团"的概念以改写"位形积分"

可以将(3.276)式中直接或间接作用在一起的所有分子称为一个"分子集团",并定义 l 个分子的集团积分(J. E. Mayer 和 M. G. Mayer 夫妇称之为"群积分")为

$$b_l = \frac{1}{l!V}\int\cdots\int \sum \prod_{1\leqslant i\leqslant j\leqslant l} f_{ij} \prod_{k=1}^{3N} \mathrm{d}q_k \tag{3.286}$$

式中$\frac{1}{l!\ V}$是此积分的归一化因子.积分号内 f_{ij} 的连乘式 $\prod_{1\leqslant i\leqslant j\leqslant l} f_{ij}$ 是l 个分子相互作用的某一种组合状态,求和 $\sum_{1\leqslant i\leqslant j\leqslant l}$ 则遍及所有可能的各种不同组合.由因子$\frac{1}{l!}$可以看出,Mayer 夫妇所谓的"集团展开"实际上有点类似于 Taylor"级数展开",只不过是将 Taylor"级数展开"中每一"级"换成了"集团展开"中的每一"集团"而已.

必须说明的是,因为二粒子函数 f_{ij} 的空间范围很小,所以积分空间为有限区域,以致积分结果几乎与气体容积无关.

为了完全消除容器容积 V 对 b_l 的影响,通常都取极限值$\bar{b} = \lim_{V\to\infty} b_l$,因此$\bar{b}$与 V 无关(J. E. Mayer 和 M. G. Mayer 夫妇说:"对 l 个分子的坐标的积分,将得出一个因子 V,并和归一化因子的分母中的 V 彼此相消.因此,群积分与系统的体积无关,至少当 l 不太大及 V 不太小时是如此.").

为简单起见，仍沿用符号 b_l，但在使用(3.286)式时，应将 $\prod_{k=1}^{3N} \mathrm{d}q_k$ 的积分上下限取为 0 至∞.

按照积分式(3.286)式，可以写出前四个集团积分如下：

$$b_1 = \frac{1}{V}\int \mathrm{d}q^{(1)} \tag{3.287}$$

$$b_2 = \frac{1}{2V}\iint f_{12}\mathrm{d}q^{(1)}\mathrm{d}q^{(2)} \tag{3.288}$$

$$b_3 = \frac{1}{6V}\iiint (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23})\mathrm{d}q^{(1)}\mathrm{d}q^{(2)}\mathrm{d}q^{(3)} \tag{3.289}$$

$$\begin{aligned} b_4 = \frac{1}{24V}\iiiint (&\underbrace{f_{12}f_{23}f_{34} + \cdots}_{12项} + \underbrace{f_{12}f_{13}f_{14} + \cdots}_{4项} \\ &+ \underbrace{f_{12}f_{23}f_{34}f_{14} + \cdots}_{3项} + \underbrace{f_{12}f_{23}f_{34}f_{24} + \cdots}_{12项} \\ &+ \underbrace{f_{12}f_{23}f_{34}f_{14}f_{13} + \cdots}_{6项} + f_{12}f_{23}f_{34}f_{14}f_{13}f_{24})\mathrm{d}q^{(1)}\mathrm{d}q^{(2)}\mathrm{d}q^{(3)}\mathrm{d}q^{(4)} \end{aligned} \tag{3.290}$$

李政道指出："对于以上的展开项，采用图形表示是方便的. 现用圆内的数字表示某粒子，于是不同的粒子就由不同的标号圆来表示. 圆之间连一直线者表示 f_{ij} 因子，无直线相连的，因子就是 1. 所以只要有若干直线就对应有若干 f_{ij} 因子之积.""定义图：有 N 个点，每点用不同数字 $i=1,2,\cdots,N$ 标记，每两点间有一线或无线相连，就构成一个 N 点的图.""定义集团：集团是一图，图中任意两点都由直线直接或间接相连.""显然，集团一定是图，但图不一定是集团."

它们所对应的集团组合状态如图 3.15 所示. 图中 l 个分子相互作用所形成的 l 集团，是用 l 个直接或间接连在一起的小圆来表示的，圆内的数字是分子的编号.

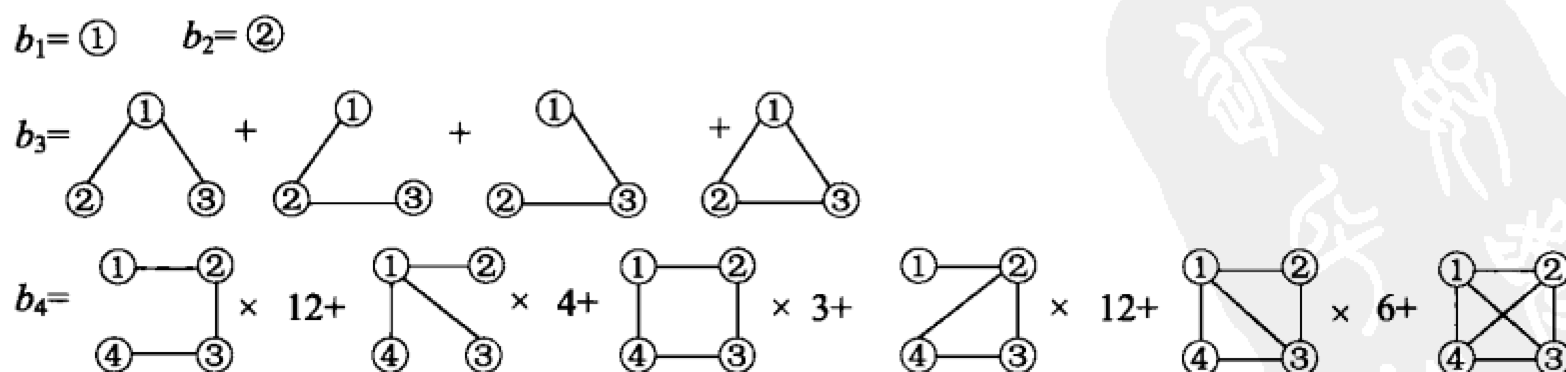


图 3.15 分子集团的组合状态图

一般来说，若言"设 N 个分子的气体处于某一种集团分布状态 $\{m_l\}$"，即是说，有单个分子状态 m_1 个，两分子作用的集团 m_2 个，…，l 个分子相互作用的集团 m_l 个. 于是可用下面的方式描述这个分布：

$$
\{m_l\}\quad
\begin{array}{llllll}
\text{集　团:} & 1-\text{集团} & 2-\text{集团} & \cdots & l-\text{集团} & \cdots \\
\text{集团数:} & m_1 & m_2 & \cdots & m_l & \cdots \\
\text{分子数:} & m_1 & 2m_2 & \cdots & lm_l & \cdots
\end{array}
\tag{3.291}
$$

显而易见,气体按集团分布的状态满足条件

$$
\sum_{l=1} lm_l = N \tag{3.292}
$$

当有 N 个分子的气体处于某一个$\{m_l\}$分布状态下,由排列组合公式可知,由于交换分子编号而产生的不同组合方式数为

$$
\prod_l \frac{N!}{m_l!(l!)^{m_l}} \tag{3.293}
$$

若按分子集团分布的状态计算位形积分,可将(3.286)式中的 $\prod_{k=1}^{3N} \mathrm{d}q_k$ 的积分重新按分子集团的次序排列,也就是将(3.276)式改写为

$$
\begin{aligned}
Z^U = & \sum_l \frac{N!}{\prod_l \dfrac{N!}{m_l!(l!)^{m_l}}} \underbrace{\int \prod_{k=1}^{3} \mathrm{d}q_k^{(i)} \cdots \int \prod_{k=1}^{3} \mathrm{d}q_k^{(i')}}_{m_1\text{个}} \\
& \cdot \underbrace{\iint f_{jl} \prod_{k=1}^{3} \mathrm{d}q_k^{(j)} \mathrm{d}q_k^{(l)} \cdots \iint f_{j'l'} \prod_{k=1}^{3} \mathrm{d}q_k^{(j')} \mathrm{d}q_k^{(l')}}_{m_2\text{个}} \\
& \cdot \underbrace{\iiint fff \mathrm{d}q\mathrm{d}q\mathrm{d}q \cdots}_{m_3\text{个}} \times \cdots
\end{aligned}
\tag{3.294}
$$

式中 $\sum_l$ 表示在遍及(3.292)式条件下对所有$\{m_l\}$的各种分布求和,而每一种$\{m_l\}$分布都须要乘上因子(3.293)式.然后将集团积分的定义式(3.293)式代入(3.294)式,就得到

$$
Z^U = \sum_{m_l} \prod_l \frac{N!(Vb_l)^{m_l}}{m_l!} \tag{3.295}
$$

B. Kahn 和 G. E. Uhlenbeck 曾经证明过,当用量子力学的配分函数代替经典配分函数 Z 时仍可以导出这一公式,并且不限于势能仅仅是与两个分子的坐标有关的一些项之和的那些系统,不过此时群积分 b_l 的表达式不如(3.286)式这么简单.

2. 非理想气体的巨配分函数

上述(3.295)式在(3.292)式条件下的求和计算相当复杂,为此考虑利用表 2.1 所给出的巨配分函数形式,便有

$$
\tilde{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} Z\exp(-\alpha N) = \sum_{N=0}^{\infty} \left[\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha)\right]^N \sum_{m_l} \prod_l \frac{N!(Vb_l)^{m_l}}{m_l!} \tag{3.296}
$$

将(3.295)式代入(3.296)式，其中的方括号因子可以被改写为

$$\left[\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp(-\alpha)\right]^N=\left[\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp(-\alpha)\right]^{\sum_l lm_l}$$

$$=\prod_l\left[\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3l}{2}}\exp(-\alpha l)\right]^{m_l}\tag{3.297}$$

由于(3.296)式中 $\sum\limits_{m_l}$ 加上 $\sum\limits_{N=0}^{\infty}$ 的两个求和结果，等效于无约束条件下遍及所有可能的 $\{m_l\}$ 求和，因此求得

$$\widetilde{Z}=\sum_{m_1,m_2,\cdots=0}^{\infty}\left\{\prod_{l=1}^{\infty}\frac{1}{m_l!}\left[b_lV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3l}{2}}\exp(-\alpha l)\right]^{m_l}\right\}$$

$$=\prod_{l=1}^{\infty}\left\{\sum_{m_l=0}^{\infty}\frac{1}{m_l!}\left[b_lV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3l}{2}}\exp(-\alpha l)\right]^{m_l}\right\}$$

$$=\prod_{l=1}^{\infty}\left\{\exp\left[b_lV\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3l}{2}}\exp(-\alpha l)\right]\right\}$$

$$=\prod_{l=1}^{\infty}\{\exp(y^lb_lV)\}\tag{3.298}$$

或

$$\zeta=\ln\widetilde{Z}=\sum_{l=1}^{\infty}(y^lb_lV)\tag{3.299}$$

上述(3.299)式就是非理想气体的巨配分函数，其中引入了参变量

$$y=\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp(-\alpha)$$

非理想气体的配分函数和巨配分函数的对数列表如表 3.3 所示.

表 3.3 非理想气体的配分函数和巨配分函数的对数

配分函数和巨配分函数的对数	说 明
$Z=\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N\cdot\sum\limits_{m_l}\prod\limits_{l}\frac{N!(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}$	$b_l=\frac{1}{l!V}\int\cdots\int\sum\limits_{1\leqslant i\leqslant j\leqslant l}\prod f_{ij}\prod\limits_{k=1}^{3N}\mathrm{d}q_k$
$\zeta=\ln\widetilde{Z}=\sum\limits_{l=1}^{\infty}(y^lb_lV)$	$y=\frac{z}{\lambda^3}=\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp(-\alpha)$

3．由非理想气体的巨配分函数得到的"Mayer-Ursell 集团展开式"

取 $\langle Y_j\rangle=P$ 及 $x_j=V$，利用表 2.6，得到

$$P=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln\widetilde{Z}=k_{\mathrm{B}}T\sum_{l=1}^{\infty}b_ly^l\tag{3.300}$$

类似地利用表2.6,并注意 $y=\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp(-\alpha)$ 的定义,得到

$$\langle N\rangle=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\tilde{Z}=V\sum_{l=1}^{\infty}lb_l y^l$$

或

$$\frac{1}{v}=\sum_{l=1}^{\infty}lb_l y^l \tag{3.301}$$

其中 $v=\frac{V}{\langle N\rangle}$称为气体的容积度,它表示单个分子占有的平均体积.

上述两式被称为“Mayer-Ursell 集团展开式”.

4. 非理想气体的状态方程

若将(3.300)式和(3.301)式联立消去参变量 y,便得到非理想气体的状态方程.现在选用一个比较简捷的方法来求得这一状态方程.

由(3.301)式可知,当 v 趋向于无穷大时,y 的极限值将为$\frac{1}{v}$.于是可以假设 y 的形式为

$$y=\frac{1}{v}\exp\left(-\sum_{j=1}^{\infty}\frac{\beta_j}{v^j}\right) \tag{3.302}$$

式中 β_j 为待定系数.为计算方便,令 $\rho=\frac{1}{v}$,则有

$$y=\rho\exp\left(-\sum_{j=1}^{\infty}\beta_j\rho^j\right) \tag{3.303}$$

又可将(3.301)式改写为

$$\rho=\sum_{l=1}^{\infty}lb_l y^l \tag{3.304}$$

于是得到级数

$$y\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}y}=y\sum_{l=1}^{\infty}l^2b_l y^{l-1}=\sum_{l=0}^{\infty}l^2b_l y^l \tag{3.305}$$

将 y 视为复数,利用复函数 $f(y)=y\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}y}$在 $y=0$ 处的级数展开公式,其中 y^l 的系数 l^2b_l 等于

$$l^2b_l=\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\oint\left(y\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}y}\right)\frac{\mathrm{d}y}{y^{l+1}}=\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\oint\frac{\mathrm{d}\rho}{y^l}=\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\oint\exp\left(l\sum_j\beta_j\rho^j\right)\frac{\mathrm{d}\rho}{\rho^l} \tag{3.306}$$

上述(3.306)式表明,l^2b_l 同时也是复函数 $f(\rho)=\exp\left(l\sum_j\beta_j\rho^j\right)$ 展开成 ρ 幂级数时 ρ^{l-1}的系数.若将它直接展开成

$$f(\rho)=\prod_i\exp(l\beta_j\rho^j)=\prod_j\sum_{m_j}\frac{1}{m_l!}(l\beta_j)^{m_j}\rho^{j\omega_j} \tag{3.307}$$

的形式,则当 j 与 m_j 的取值满足条件

$$\sum jm_j = l - 1 \tag{3.308}$$

时,可将求和与求积的各项进行重新整理,并得到

$$\prod_j \sum_{m_j} \frac{1}{m_l!}(l\beta_j)^{m_j}\rho^{jm_j} = \left\{\sum_{m_j}\prod_j \frac{1}{m_l!}(l\beta_j)^{m_j}\right\}\rho^{\sum jm_j} \tag{3.309}$$

于是 ρ^{l-1} 的系数最后写作

$$l^2 b_l = \sum_{m_j}\prod_j \frac{1}{m_l!}(l\beta_j)^{m_j} \tag{3.310}$$

须要说明的是,条件(3.308)式是指 j 取 $1,2,\cdots,l$ 的各值时与对应的 $m_1,m_2,\cdots,m_l$ 相乘后再求和,而(3.310)式中的 $\sum\limits_{m_j}$ 则应遍及所有可能的 m_j 取值的方式求和. R.K.Pathria 在其《统计力学》一书中指出,(3.310)式首先是由 M.G.Mayer 夫人于1937年得到的.但是(3.310)式的逆关系

$$\beta_{l-1} = \sum_{m_i}(-1)^{\sum\limits_i m_i - 1}\frac{\left(l-2+\sum\limits_i m_i\right)!}{(l-1)!}\prod_i \frac{(ib_i)^{m_i}}{m_i!} \tag{3.311}$$

$\left(\sum\limits_{i=2}^{l}(i-1)m_i = l-1, m_i = 0,1,2,\cdots\right)$ 则是在1942年由 J.E.Mayer 和1953年由 J.E.Kilpatrick 得到的.(3.308)式与(3.310)式给出了 b_l 与 β_l 的函数关系.由此可算出前几项的集团积分为

$$\begin{cases} b_1 = 1 \\ b_2 = \dfrac{\beta_1}{2} \\ b_3 = \dfrac{1}{2}\beta_1^2 + \dfrac{1}{3}\beta_2 \\ b_4 = \dfrac{2}{3}\beta_1^3 + \beta_1\beta_2 + \dfrac{1}{4}\beta_3 \end{cases} \tag{3.312}$$

现在可以利用以上结果写出状态方程的表示式.注意由(3.303)式及(3.304)式可得到

$$\mathrm{d}y = \left(1 - \sum_{j=1}^{\infty} j\beta_j\rho^j\right)\exp\left(-\sum_j \beta_j\rho^j\right)\mathrm{d}\rho = \left(1 - \sum_{j=1}^{\infty} j\beta_j\rho^j\right)\frac{y}{\rho}\mathrm{d}\rho \tag{3.313}$$

所以有

$$\begin{aligned}\sum_{l=1}^{\infty} b_l y^l &= \sum_{l=1}^{\infty}\int_0^y \mathrm{d}(b_l y^l) = \sum_{l=1}^{\infty}\int_0^y l b_l y^{l-1}\mathrm{d}y = \int_0^z \sum_{l=1}^{\infty} l b_l y^l \frac{\mathrm{d}y}{y} \\ &= \int_0^{\omega}\rho\left(1 - \sum_{j=1}^{\infty} j\beta_j\rho^j\right)\frac{\mathrm{d}\rho}{\rho} = \rho - \sum_{j=1}^{\infty}\frac{j}{j+1}\beta_j\rho^{j+1}\end{aligned} \tag{3.314}$$

将此结果代入(3.300)式,便得到

$$P = k_B T\left(\rho - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j}{j+1}\beta_j \rho^{j+1}\right) \tag{3.315}$$

注意 $\rho = \frac{1}{v}$,最后化为

$$\frac{Pv}{k_B T} = 1 - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j}{j+1}\frac{\beta_j}{v^j} \tag{3.316}$$

上述(3.316)式就是由分子集团展开法导出的状态方程.将它与 Kamerlingh-Onnes 方程(3.267)式相比较,就得到各级位力系数的表示式:$B = -\frac{1}{2}k_B T\beta_1$,$C_2 = -\frac{2}{3}k_B T\beta_2$,……一般地,第 $j+1$ 级位力系数为 $k_B T\frac{j\beta_j}{j+1}$.

5. 关于β_j的意义和计算方法的说明

(3.310)式表示集团积分 b_l 可以被分解为各类更为简单的积分β_j 的组合.这些更为简单的积分 β_j 实际上是"不能再分解"的积分形式,故而 β_j 被称为"不可约积分",它所对应的分子的集合则被称为"不可约集团".为了说明问题,不妨先看看(3.287)式至(3.290)式给出的几个集团积分.其中第一个积分因为 $\int dq^{(1)} = V$,所以最为简单,即

$$b_1 = 1 \tag{3.317}$$

而对其他多个分子的集团积分,若将坐标原点置于第 i 个分子上,则二粒子函数 $f_{ij} = f(|q_k^{(i)} - q_k^{(j)}|)$就用相对坐标$r_{ij} = |q_k^{(i)} - q_k^{(j)}|$表示,即 $f_{ij} = f(r_{ij})$.于是便有可能将集团积分进行分解.用同样的方法可以得到第二个积分为

$$b_2 = \frac{1}{2V}\iint f_{12} dq^{(1)} dq^{(2)} = \frac{1}{2V}\int f(r_2) dq^{(2)} \int dq^{(1)} = \frac{1}{2}\int f_{12} dq^{(2)} \tag{3.318}$$

由(3.289)式中 b_3 的前3项积分可以算得

$$\iiint f_{12} f_{13} dq^{(1)} dq^{(2)} dq^{(3)} = \int f(r_2) dq^{(2)} \int f(r_3) dq^{(3)} \int dq^{(1)} = V\left\{\int f_{12} dq^{(2)}\right\}^2$$

而 b_3 中的第四项可以算得为

$$\iiint f_{12} f_{13} f_{23} dq^{(1)} dq^{(2)} dq^{(3)} = \iint f(r_2) f(r_3) f(r_{23}) dq^{(2)} dq^{(3)} \int dq^{(1)}$$
$$= V\iint f_{12} f_{13} f_{23} dq^{(2)} dq^{(3)}$$

于是得到

$$b_3 = \frac{1}{2}\left\{\int f_{12} dq^{(2)}\right\}^2 + \frac{1}{3}\iint f_{12} f_{13} f_{23} dq^{(2)} dq^{(3)} \tag{3.319}$$

用同样的方法可算出 b_4 中有关各项的积分式为

$$= \int f_{12} \mathrm{d}q^{(2)} \int f_{23} \mathrm{d}q^{(3)} \int f_{34} \mathrm{d}q^{(4)} \int \mathrm{d}q^{(1)} = V \left\{ \int f_{12} \mathrm{d}q^{(2)} \right\}^3$$

$$= V \left\{ \int f_{12} \mathrm{d}q^{(2)} \right\}^3$$

$$= V \iiint f_{12} f_{14} f_{23} f_{34} \mathrm{d}q^{(2)} \mathrm{d}q^{(3)} \mathrm{d}q^{(4)}$$

$$= V \int f_{12} \mathrm{d}q^{(2)} \iint f_{23} f_{24} f_{34} \mathrm{d}q^{(3)} \mathrm{d}q^{(4)}$$

$$= V \iiint f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{34} \mathrm{d}q^{(2)} \mathrm{d}q^{(3)} \mathrm{d}q^{(4)}$$

$$= V \iiint f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{24} f_{34} \mathrm{d}q^{(2)} \mathrm{d}q^{(3)} \mathrm{d}q^{(4)}$$

于是得到

$$\begin{aligned} b_4 = & \frac{2}{3} \left\{ \int f_{12} \mathrm{d}q^{(2)} \right\}^3 + \frac{1}{2} \int f_{12} \mathrm{d}q^{(2)} \iint f_{23} f_{24} f_{34} \mathrm{d}q^{(3)} \mathrm{d}q^{(4)} \\ & + \frac{1}{24} \iiint (3 f_{12} f_{14} f_{23} f_{34} + 6 f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{34} + f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{24} f_{34}) \mathrm{d}q^{(2)} \mathrm{d}q^{(3)} \mathrm{d}q^{(4)} \end{aligned} \tag{3.320}$$

将(3.317)式至(3.320)式与(3.310)式中的各 b_l 值比较,立即得到

$$\begin{aligned} \beta_1 = & \int f_{12} \mathrm{d}q^{(2)} = \frac{1}{V} \iint f_{12} \mathrm{d}q^{(1)} \mathrm{d}q^{(2)} \\ \beta_2 = & \frac{1}{2} \iint f_{23} f_{24} f_{34} \mathrm{d}q^{(3)} \mathrm{d}q^{(4)} = \frac{1}{2V} \iiint f_{23} f_{24} f_{34} \mathrm{d}q^{(2)} \mathrm{d}q^{(3)} \mathrm{d}q^{(4)} \\ = & \frac{1}{2V} \iiint f_{12} f_{13} f_{23} \mathrm{d}q^{(1)} \mathrm{d}q^{(2)} \mathrm{d}q^{(3)} \\ \beta_3 = & \frac{1}{6V} \iiiint (3 f_{12} f_{14} f_{23} f_{34} + 6 f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{34} + f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{24} f_{34}) \mathrm{d}q^{(1)} \mathrm{d}q^{(2)} \mathrm{d}q^{(3)} \mathrm{d}q^{(4)} \end{aligned} \tag{3.321}$$

这些结果表明,在(3.302)式中引入的待定系数 β_j 正是一些"不能再分解"的分子集团积分,即"不可约积分".

此外,在数学方面,R. K. Pathria 特别指出,极限值 $\bar{b} = \lim\limits_{V \to \infty} b_l$ 就是数理统计学

中著名的"Thiele 累积量".

6. 讨论

一般而言,由(3.286)式给出的集团积分 b_l 可以分解成若干个更小的分子集团(被称为子群)的积分.只要将两个子群共同相连的那个分子看作成是固定的,则这两个子群的积分就彼此完全独立.于是整个分子集团的积分就化为这些子群积分的乘积.当子群不能够再继续分解时,这种子群就是"不可约集团",对应的积分就是"不可约积分".除了最简单的 $\beta_1=1$ 之外,这些不可约分子集团的基本特征是:从其中一个集团的分子连接图中的任一个分子出发可以循着两条彼此不同的连接路径到达任意的另一个分子,且两条路径不在任何分子处交叉.由此可以写出不可约积分 β_k 的定义式为

$$\beta_k = \frac{1}{k!V}\int\cdots\int \sum_{1\leqslant i\leqslant j\leqslant k+1}\prod f_{ij}\mathrm{d}q^{(1)}\cdots\mathrm{d}q^{(k+1)} \tag{3.322}$$

(3.322)式与集团积分 b_l 定义(3.286)式的不同之处在于其分子集团所有的组合形式都是不可约的.

需要再次强调的是:(3.316)式是用分子集团展开的"不可约积分"表示任意阶"位力系数"的气体状态方程.此为经典统计理论成功地应用于非理想气体所得到的精确结果.

J.E. Mayer 和 M.G. Mayer 夫妇在《统计力学》一书关于讨论"非理想气体"问题的有关章节中总结说(其中编号为本书作者所加):

"研究非理想气体的上述那个方法分为下列几个步骤:

(1) 位形积分的被积函数 $\exp[-\beta U(q)]$先被展开成为许多项之和,除其中第一项始终等于 1 外,其他的项只有在位形空间的一个有限区域内不等于零.在这个有限区域内,系统的某些分子彼此很接近,形成许多群.然后我们将分子的分布相同的各项,即每群中有 l 个分子的那些群的数目 m_l 都一样的各项,集合在一起积分.每一个这样的集合在被积分之后,都是一个数字系数与许多群积分的幂的一个乘积.所谓群积分 b_l 乃是在 l 个质点的位形空间中的一些积分.

(2) 新的被积分过的那个和包含的项数比较少,而且和的对数可以用和的最大项的对数来代替.这最大项对应于分子在诸群间的平衡分布对于位形积分的贡献.

(3) 以最大项的对数代替位形积分的对数的结果,使此对数的表达式中包含一个量纲为体积的倒数的新参量 y.

(4) 量 y 可以展开成为 v 的负幂的级数,展开式中的系数不能用群积分 b_l 很简单地来表示.但是群积分本身是许多项之和,其中各项都是一个数字因子与一个量纲为 v^{-k}的不可约的积分β_k 的幂的乘积.y 用这些不可约的积分来展开时,就比较简单.

(5) 最后,利用 y 展开成为 v^{-1}的幂级数的式子,我们可以把气体的所有热力学

函数及热力学参量都显示地表达成为每个分子所占的体积 v 的负幂的级数.”

后来,N. N. Bogoliubov(1909～1992)采取了与 J. E. Mayer 和 M. G. Mayer 夫妇不同的统计方案. Bogoliubov 指出,实际上研究真实气体对理想情况的微小偏离的所有论文中,为避免边界的影响“都不是显示地假设 $N\to\infty$, $V\to\infty$,而是假设 $\frac{V}{N}=v$ 为有限的量”. Bogoliubov 在应用 $\frac{V}{N}=v$ 的假设后得到的数学形式,要比 J. E. Mayer 和 M. G. Mayer 夫妇来得简单. Landau 和 Lifshitz 认为,Bogoliubov 的方法“虽然比较复杂,但是原则上使我们可以把热力学函数的计算精确到任何程度.”

实际上,在用“系综理论”来讨论同一个问题时,Bogoliubov 应用 $\frac{V}{N}=v$ 的假设更有道理(不言而喻,对 v 必须作符合“系综理论”的解释). 当然,J. E. Mayer 和 M. G. Mayer 夫妇以及 Bogoliubov 的讨论都是有参考价值的.

3.5.5 有“显关联”系统的反问题:由热力学状态方程求“位形积分”

1. Helmholtz 自由能与配分函数之间的关系

Helmholtz 自由能与配分函数之间的关系是

$$F=-\frac{\ln Z}{\beta} \tag{3.323}$$

由于 Helmholtz 自由能的“可加性”,当 $Z=Z^A\cdot Z^U$ 时,就有 $F=F^A+F^U$,于是

$$F^U=-\frac{\ln Z^U}{\beta} \tag{3.324}$$

因而

$$Z^U=\exp(-\beta F^U) \tag{3.325}$$

2. mol 理想气体的 Helmholtz 自由能

mol 理想气体的 Helmholtz 自由能(均以 Kelvin 温度 T 和 mol 容积 v 为自变量)是(参阅沈惠川和郑久仁《热物理习题精解(下)》或沈惠川等《统计力学题谱》,均略去常数项)

$$f(T,v)=c_VT(1-\ln T)-RT\ln v \tag{3.326}$$

而常用的几种非理想气体的 mol Helmholtz 自由能为

$$f(T,v)=\begin{cases} c_VT(1-\ln T)-RT\ln(v-b)-\dfrac{a}{v} & \text{(van der Waals 气体)}\\ c_VT(1-\ln T)-RT\ln(v-b)-\dfrac{a}{(n-1)v^{n-1}} & \text{(Dieterici 气体(A))}\\ c_VT(1-\ln T)-RT\ln(v-b)-\dfrac{a}{T(v+c)} & \text{(Clausius 气体)}\\ c_VT(1-\ln T)-RT\ln(v-b)-\dfrac{a}{T^nv} & \text{(某真实气体)} \end{cases} \tag{3.327}$$

式中 c_V 是理想气体的 mol 等容热容量.

在(3.327)式中减去(3.326)式,得到这几种非理想气体的 mol Helmholtz"位形"自由能为

$$f^U(T,v)=\begin{cases}RT\ln\left(\dfrac{v}{v-b}\right)-\dfrac{a}{v} & (\text{van der Waals 气体})\\ RT\ln\left(\dfrac{v}{v-b}\right)-\dfrac{a}{(n-1)v^{n-1}} & (\text{Dieterici 气体(A)})\\ RT\ln\left(\dfrac{v}{v-b}\right)-\dfrac{a}{T(v+c)} & (\text{Clausius 气体})\\ RT\ln\left(\dfrac{v}{v-b}\right)-\dfrac{a}{T^n v} & (\text{某真实气体})\end{cases} \tag{3.328}$$

3. 几种非理想气体的"位形积分"

将(3.328)式代入(3.325)式,即得这几种非理想气体的"位形积分"是

$$Z^U=\begin{cases}\exp\left\{-\beta\left[RT\ln\left(\dfrac{v}{v-b}\right)-\dfrac{a}{v}\right]\right\} & (\text{van der Waals 气体})\\ \exp\left\{-\beta\left[RT\ln\left(\dfrac{v}{v-b}\right)-\dfrac{a}{(n-1)v^{n-1}}\right]\right\} & (\text{Dieterici 气体(A)})\\ \exp\left\{-\beta\left[RT\ln\left(\dfrac{v}{v-b}\right)-\dfrac{a}{T(v+c)}\right]\right\} & (\text{Clausius 气体})\\ \exp\left\{-\beta\left[RT\ln\left(\dfrac{v}{v-b}\right)-\dfrac{a}{T^n v}\right]\right\} & (\text{某真实气体})\end{cases} \tag{3.329}$$

可以将以上结果总结在表 3.4 中.

表 3.4　几种非理想气体的"位形积分"

名　称	状态方程	位形积分 Z^U
Van der Waals 气体	$\left(p+\dfrac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$	$\exp\left\{-\beta\left[RT\ln\left(\dfrac{v}{v-b}\right)-\dfrac{a}{v}\right]\right\}$
Dieterici 气体(A)	$\left(p+\dfrac{a}{v^n}\right)(v-b)=RT$	$\exp\left\{-\beta\left[RT\ln\left(\dfrac{v}{v-b}\right)-\dfrac{a}{(n-1)v^{n-1}}\right]\right\}$
Clausius 气体	$\left[p+\dfrac{a}{T(v+c)^2}\right](v-b)=RT$	$\exp\left\{-\beta\left[RT\ln\left(\dfrac{v}{v-b}\right)-\dfrac{a}{T(v+c)}\right]\right\}$
某真实气体	$\left(p+\dfrac{a}{T^n v^2}\right)(v-b)=RT$	$\exp\left\{-\beta\left[RT\ln\left(\dfrac{v}{v-b}\right)-\dfrac{a}{T^n v}\right]\right\}$

讨论：

(1) 因为 $\beta=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}, \frac{R}{k_{\mathrm{B}}}=N_A$（$N_A$ 是 Avogadro 常数），所以在不是用 mol 热力学量来表示的情况下，只要将 N_A 换成 N（其余 mol 热力学量也同时换成常规热力学量）即可.

(2) van der Waals 气体的“位形积分”在作了某种展开和近似的情况下，就可以回到(3.281)式的形式：

$$Z^U = 1 - \frac{N}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right) \tag{3.330}$$

(3) 这几种非理想气体的“位形积分”的形式和结构很有启发意义，它们对如何正确地写出系综的配分函数极具参考价值. 换言之，可以仿照量子力学中任意构建“波函数”的做法，在统计力学中也可以任意构建“配分函数”以满足理论分析（例如“相变”）的需要.

习　题

【题 3.1】 已知：由 N 个固定的，磁矩为 μ_B 的近独立偶极子组成的顺磁系统，置于磁感为 B 的磁场中；单个偶极子在磁场中存在能量为 $\pm\mu_B B$ 的两个态.

求：系统的 Helmholtz 自由能，内能，等磁热容量，熵和状态方程.

答：

$$\begin{cases} F = -\dfrac{\ln Z^E}{\beta} = -\dfrac{N}{\beta}\ln[2\cosh(\beta\mu_B B)] \\ E = -\dfrac{\partial \ln Z^E}{\partial \beta} = -N\mu_B B\tanh(\beta\mu_B B) \\ S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_B = Nk_{\mathrm{B}}[\ln(2\cosh(\beta\mu_B B)) - \beta\mu_B B\tanh(\beta\mu_B B)] \\ M = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial B}\right)_T = N\mu_B\tan(\beta\mu_B B) \\ C_B = \left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_B = Nk_{\mathrm{B}}\left[\dfrac{\beta\mu_B B}{\cosh(\beta\mu_B B)}\right]^2 \end{cases}$$

【题 3.2】 已知：某种粒子在磁场 B 中可能取 $0, \varepsilon \pm \mu_B B$ 这三个能值之一；系统由 N 个无相互作用的这种粒子组成.

求：系统的内能和等容热容量.

答：

$$E = -\frac{\partial \ln Z^E}{\partial \beta}$$

$$= \frac{2N\exp(-\beta\varepsilon)[\varepsilon\cosh(\beta\mu_B B) - \mu_B B\sinh(\beta\mu_B B)]}{1 + 2\exp(-\beta\varepsilon)\cosh(\beta\mu_B B)}$$

$$C_V = -k_B\beta^2\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_V$$

$$= \frac{2Nk_B\beta^2\exp(-2\beta\varepsilon)}{1 + 2\exp(-\beta\varepsilon)\cosh(\beta\mu_B B)} \times [(\varepsilon^2 + \mu_B^2 B^2)\cosh(2\beta\mu_B B) - 2\varepsilon\mu_B B\sinh(2\beta\mu_B B) + 2\mu_B^2 B^2]$$

【题 3.3】 已知:晶体由 N 个自旋为 1,磁矩为 μ_B 的原子组成.将晶体置于均匀外磁场 B 中,则磁矩在外磁场中的势能为

$$\varepsilon = -\mu_B B\cos\theta = \begin{cases} \mu_B B = \varepsilon_{\downarrow} \\ 0 = \varepsilon_{\perp} \\ -\mu_B B = \varepsilon_{\uparrow} \end{cases}$$

求:(1) 单个原子的配分函数;

(2) 每个磁偶极子 μ_B 平行($\uparrow$),垂直($\perp$),反平行($\downarrow$)于 B 的概率;

(3) 晶体的平均总磁矩及其在高温弱场和低温强场条件下的近似;

(4) 晶体的内能.

答:(1)

$$Z_1^E = \exp(\beta\mu_B B) + 1 + \exp(-\beta\mu_B B) = 1 + 2\cosh(\beta\mu_B B)$$

(2)

$$\begin{cases} \bar{P}_{\uparrow} = \dfrac{1}{Z_1^E}\exp(-\beta\varepsilon_{\uparrow}) = \dfrac{1}{Z_1^E}\exp(\beta\mu_B B) \\ P_{\perp} = \dfrac{1}{Z_1^E}\exp(-\beta\varepsilon_{\perp}) = \dfrac{1}{Z_1^E} \\ \bar{P}_{\downarrow} = \dfrac{1}{Z_1^E}\exp(-\beta\varepsilon_{\downarrow}) = \dfrac{1}{Z_1^E}\exp(-\beta\mu_B B) \end{cases}$$

(3)

$$\langle M\rangle = N\left[\frac{\exp(\beta\mu_B B)}{Z_1}(\mu_B) + 0 + \frac{\exp(-\beta\mu_B B)}{Z_1^E}(-\mu_B)\right]$$

$$= N\mu_B\frac{2\sinh(\beta\mu_B B)}{1 + 2\cosh(\beta\mu_B B)}$$

在高温弱场条件下,$\beta\mu_B B \ll 1, \exp(\beta\mu_B B) \approx 1 + \beta\mu_B B, \exp(-\beta\mu_B B) \approx 1 - \beta\mu_B B$,故有

$$\langle M\rangle \approx \frac{2}{3}\left(\frac{N\mu_B^2}{k_B T}\right)B \quad (\text{此为 Curie 定律})$$

在低温强场条件下,$\beta\mu_B B \gg 1$,故有

$$\langle M\rangle \approx N\mu_B$$

(4)

$$E = N\left[\frac{\exp(\beta\mu_B B)}{Z_1^E}(-\mu_B B) + 0 + \frac{\exp(-\beta\mu_B B)}{Z_1^E}(\mu_B B)\right]$$

$$= -N\mu_B B\frac{2\sinh(\beta\mu_B B)}{1 + 2\cosh(\beta\mu_B B)} = -B\langle M\rangle$$

【题 3.4】 CO_2 是线性分子，它有 4 个振动模式. CO_2 的 mol 分子量为 M，转动惯量为 I.
求：CO_2 的熵值与热容量.

答：

$$\begin{cases} S^A = Nk_B\left[\ln\frac{V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2}\right] = Nk_B\left[\ln\frac{\left(\frac{M}{2\pi N\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}}{\beta^{\frac{5}{2}}P} + \frac{5}{2}\right] \\ S^B = Nk_B\left[\ln\frac{2I}{\gamma\beta\hbar^2} + 1\right] \\ S^C = Nk_B\sum_{i=1}^{n}\left\{-\ln[1-\exp(-\beta\hbar\omega_i)] + \frac{\beta\hbar\omega_i}{\exp(-\beta\hbar\omega_i)-1}\right\} \\ S^D = Nk_B\ln g_0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = Nk_B\left\{\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^{4}(\beta\hbar\omega_i)^2\frac{\exp(\beta\hbar\omega_i)}{[\exp(\beta\hbar\omega_i)-1]^2}\right\} \\ C_P = C_V + Nk_B = Nk_B\left\{\frac{7}{2} + \sum_{i=1}^{4}(\beta\hbar\omega_i)^2\frac{\exp(\beta\hbar\omega_i)}{[\exp(\beta\hbar\omega_i)-1]^2}\right\} \end{cases}$$

【题 3.5】 已知：一 Einstein 模型的固体与单原子分子理想气体处于平衡态；一固体分子转变成蒸气原子所需能量为 ε_0.

求证：平衡条件为

$$N^A = \frac{Z_1^A(T,V)}{Z_1^C(T)}$$

式中 Z_1^A 为蒸气的分子配分函数，Z_1^C 为固体原子的配分函数，N^A 为蒸气中的粒子数.

求：饱和蒸气压 P.

答：

$$P = \frac{1}{\beta}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left[2\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]^{-3}\exp(-\beta\varepsilon_0)$$

【题 3.6】 已知：光子可在容积为 V 的容器中自由运动，光子的能量动量关系为 $\varepsilon = cp$.
求：关于能量 ε 的量子状态数密度和关于圆频率 ω 的量子状态数密度.

答：

$$D(\varepsilon) = \frac{d\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3}\varepsilon^2$$

$$D(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2$$

【题 3.7】 已知：光子的能谱为 $\varepsilon = \hbar ck$，式中 k 为波数；
求：(1) 光子气体的 Helmholtz 自由能，熵和压强；
(2) 光子气体(亦即电磁辐射)的内能；
(3) 光子气体的等容热容量；
(4) 光子气体的绝热方程；
(5) 平衡辐射的平均光子数与内能和体积的关系.

答：(1)

$$\begin{cases} PV = \dfrac{1}{3}\left[\dfrac{\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3}\right]VT^4 = \dfrac{1}{3}\sigma VT^4 \\ F = -PV = -\dfrac{1}{3}\sigma VT^4 \end{cases}$$

$$\begin{cases} S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \dfrac{4}{3}\sigma VT^3 \\ P = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \dfrac{1}{3}\sigma T^4 = \dfrac{E}{3V} \end{cases}$$

(2)

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{3}\sigma VT^4 + \frac{4}{3}\sigma VT^4 = \sigma VT^4$$

(3)

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 4\sigma VT^3$$

(4)

$$VT^3 = \text{const.}$$

(5)

$$\langle N\rangle = \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon)-1} = \frac{VT^3}{\pi^2}\left(\frac{k_B}{\hbar c}\right)^3\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\exp(x)-1} \sim VT^3$$

而根据 Stefan-Boltzmann 定律有

$$E \sim VT^4$$

从上述两式中消去 T,得到

$$\langle N\rangle \sim V^{\frac{1}{4}}E^{\frac{3}{4}}$$

【题 3.8】 已知:高温时气体与辐射处于平衡状态,设气体压强等于辐射压强,且$\dfrac{N}{V} = \dfrac{\rho}{m}$.

求:气体的密度 ρ 与温度 T 之间的关系.

答:

$$\rho = \frac{1}{3}\left(\frac{m}{k_B}\right)\sigma T^3 = \frac{\pi^2 mk_B^3}{45(\hbar c)^3}T^3$$

【题 3.9】 已知:黑体在3维空间中辐射,温度为 T,体积为 V.

求:辐射的总平均光子数.

答:

$$\langle N\rangle = 2.404\,\frac{V}{\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3$$

【题 3.10】 已知:光子气体能量分布的 Planck 公式为

$$E = -\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}$$

巨正则系综的能量涨落公式为

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = -\frac{\partial E}{\partial \beta}$$

按下式定义谱能量密度 $u(\omega)$,

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = V\int_0^\infty \langle(\Delta u(\omega))^2\rangle d\omega$$

求:光子气体谱能量密度的涨落.

答:

$$\langle(\Delta E(\omega))^2\rangle = \frac{\hbar^2}{\pi^2 c^3}\left[\frac{\omega^4}{\exp(\beta\hbar\omega)-1} + \frac{\omega^4}{[\exp(\beta\hbar\omega)-1]^2}\right]$$

【题 3.11】 已知:在 Stefan-Boltzmann 定律中,空窖(黑体)辐射的能量与温度的 n 次方成正比(在 3 维空窖中 $n=4$).现有一 s 维的空窖.

求:n 与 s 的关系.

答:

$$n = s + 1$$

【题 3.12】 已知:处于平衡态的光子气体置于一容器中,温度为 T.

求:每秒钟内碰撞到器壁单位面积上的光子数.

答:

$$\sum = \frac{c}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta\cos\theta d\theta \int_0^\infty \frac{dN(\omega)}{V} = \frac{c}{4}\left(\frac{N}{V}\right)$$

【题 3.13】 已知:体积为 V 的固体中,所有原子静止在平衡位置时其势能为 $\varepsilon_p(V)$.原子在平衡位置附近作振动时,采用 Debye 频谱其能量可写为

$$\varepsilon(V, n_i) = \varepsilon_p(V) + \sum_{i=1}^{3N-6}\left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i(V)$$

设原子振动而引起的内能为 E, $r = -V\dfrac{d\ln\omega_i(V)}{dV}$ 与 i 无关.

求证:固体的状态方程为 $P = -\dfrac{d\varepsilon_p(V)}{dV} + r\dfrac{E}{V}$.

【题 3.14】 已知:固体中某种准粒子服从 Bose 统计,具有色散关系 $\omega = Ck^2$,式中 ω 为圆频率,k 为波数.

求证:在低温下,$C_V \propto T^{\frac{3}{2}}$.

【题 3.15】 已知:液氦膜中表面弹性波的圆频率 ω 与波长 λ,表面张力 σ 及液体质量密度 ρ 之间的关系为 $\omega^2 = \dfrac{8\pi^3\sigma}{\rho\lambda^3}$.振动模式数关于波数 k 的谱密度为

$$D(k) = \frac{V_{(2)}}{2\pi}k \quad (V_{(2)}\text{ 为膜的面积})$$

圆频率上限是 Debye 频率 ω_D.

求:表面振动能与温度之间的关系.

答:

$$E = E_0 + \frac{V_{(2)}\hbar}{3\pi}\left(\frac{\rho}{\sigma}\right)^{\frac{2}{3}}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^{\frac{7}{3}}\int_0^{x_D}\frac{x^{\frac{4}{3}}\mathrm{d}x}{\exp(x)-1}$$

式中 $x_D = \beta\hbar\omega_D = \dfrac{\hbar\omega_D}{k_B T}$.

【题 3.16】 已知:铁磁体中,自旋波的能量动量关系为 $\varepsilon = ap^2$,a 为常数.自旋波是元激发,化学势 $\mu = 0$,服从 Bose 统计.

求:自旋波的等容热容量.

答:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \propto T^{\frac{3}{2}}$$

【题 3.17】 已知:量子液体中声子的能量动量关系为 $\varepsilon = cp$,而它关于动量 p 的量子态密度是

$$D(p) = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3}p^2$$

粒子服从 Bose 统计,其统计权重为

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon)-1}$$

求:Bose 量子液体中声子按动量的分布及声子总数.

答:

$$\mathrm{d}N(p) = D(p)f(p)\mathrm{d}p = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3}\frac{p^2\mathrm{d}p}{\exp(\beta cp)-1}$$

$$N = 4\pi V\left(\frac{1}{2\pi\beta\hbar c}\right)^3\int_0^\infty\frac{x^2\mathrm{d}x}{\exp(x)-1} = \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3\zeta(3)$$

式中 $\zeta(3)$ 为 $z = 3$ 的 Riemannζ 函数值.

【题 3.18】 已知:自由粒子的 Hamiltonian 是 $\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m}$.

求证:此自由粒子系统没有超流现象.

【题 3.19】 求证:理想 Bose 气体的物态方程为

$$\frac{PV}{Nk_B T} = 1 - \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}}y - \left(\frac{2}{3^{\frac{5}{2}}} - \frac{1}{8}\right)y^2 - \cdots$$

式中

$$y = \frac{n}{g}\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\quad\left(n = \frac{\langle N\rangle}{V}\text{ 为粒子数密度}\right)$$

【题 3.20】 已知:Bose 气体的化学势为 μ.

求证:$\dfrac{\partial\mu}{\partial T} < 0$.

【题 3.21】 已知:自旋简并度为 g 的 Bose 气体,其分子数密度为 $n = \dfrac{\langle N\rangle}{V}$.

求：化学势 $\mu=0$ 时的温度 Θ_B.

答：

$$\Theta_B=\frac{\hbar^2}{mk_B}\left[\frac{2\pi^2 n}{\sqrt{2}g\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}\right]^{\frac{2}{3}}$$

【题 3.22】 已知：Bose 气体的自旋简并度 $g=1$，μ 为其化学势.

求证：其内能为

$$E=\frac{3}{2\beta}V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{\exp(j\beta\mu)}{j^{\frac{5}{2}}}$$

【题 3.23】 已知：对非相对论下的量子 Bose 气体来说，能量小于 ε 的单粒子量子态数 $\Omega(\varepsilon)\propto\varepsilon^n$，其中 $n=\frac{3}{2}$.

求：压强与平均能量密度之间的关系.

答：

$$PV=\frac{2}{3}E \quad 或 \quad P=\frac{2}{3}\frac{E}{V}$$

讨论：对非相对论下的量子 Fermi 气体，可作同样的计算，结果也相同.

【题 3.24】 已知：非相对论理想 Bose 气体分子的能量动量关系为 $\varepsilon=\frac{1}{2m}p^2$.

求：最可几速率所满足的方程及此方程在 $\exp(-\beta\mu)\gg1$ 条件下的近似解.

答：

$$\exp\left[\beta\left(\frac{1}{2}mv_p^2-\mu\right)\right]=\frac{1}{1-\frac{1}{2}\beta mv_p^2}$$

它是一个超越方程. 在 $\exp(-\beta\mu)\gg1$ 条件下，有近似解

$$v_p=\sqrt{\frac{2}{\beta m}}=\sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$$

【题 3.25】 已知：ζ 函数的定义及相关热力学量的计算式.

求证：理想 Fermi 气体的压强 $P=\frac{2}{3}\frac{E}{V}$，而极端相对论性 Fermi 气体（粒子能量与动量的关系为 $\varepsilon=cp$）的压强 $P=\frac{1}{3}\frac{E}{V}$. 将此结果与一般 Bose 气体与光子气体进行比较.

【题 3.26】 已知：Fermi 气体处在弱简并条件 $\exp(-\beta\mu)\gg1$ 下.

求：此气体中粒子数按能量的统计分布.

答：

$$dN(\varepsilon)\approx\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}\exp[\beta(\mu-\varepsilon)][1-\exp(\beta(\mu-\varepsilon))]d\varepsilon$$

【题 3.27】 已知：低温下，电子气体中 $\beta\mu\gg1$.

求：其巨配分函数的对数.

答:

$$\ln \widetilde{Z} = \frac{V}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\beta\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon^3}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\exp(\alpha+\beta\varepsilon)+1} = \frac{V}{\lambda^3}f_{\frac{5}{2}}(z)$$

式中“热波长”$\lambda=\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$，$z=\exp(\beta\mu)$. 在强简并条件下，$\beta\mu\gg1$，此时

$$f_{\frac{5}{2}}(\beta\mu) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}}(\beta\mu)^{\frac{5}{2}}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{1}{\beta\mu}\right)^2+\cdots\right]$$

【题 3.28】 已知:理想 Fermi 气体经历绝热过程.

求:绝热过程方程式.

答:

$$VT^{\frac{3}{2}} = \text{const.}\quad PT^{-\frac{5}{2}} = \text{const.}\quad PV^{\frac{5}{3}} = \text{const.}$$

【题 3.29】 已知:当 $T\to0$ K 时,简并电子气体的熵对压强的导数按正比于 T 的规律趋于零,且$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\to$const.

求:$T\to0$ K 时简并电子气体的热容量差 C_P-C_V 与温度的关系.

答:

$$C_P - C_V \propto T^3$$

【题 3.30】 已知:Fermi 粒子的自旋为 j;气体是非相对论的,粒子的能量动量关系为 $\varepsilon=\frac{1}{2m}p^2$;容积为 V;$T\to0$.

求:(1) Fermi 能级;

(2) 平均动能,零点压强,等温压缩系数和弹性模量的表达式;

(3) 一个电子能量的相对涨落;

(4) $\langle v_1\rangle$,$\langle v_1^2\rangle$.

答:(1)

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{6\pi^2\langle N\rangle}{(2j+1)V}\right]^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2\langle N\rangle}{V}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

(2)

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{5}\varepsilon_F$$

$$P = -\left(\frac{\partial\langle N\varepsilon\rangle}{\partial V}\right)_S = \frac{2}{5}\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\right)\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{5m}\left[\frac{6\pi^2}{(2j+1)}\right]^{\frac{2}{3}}n^{\frac{5}{3}}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{3}{5}\frac{1}{P} = \frac{3}{2}\frac{1}{n\varepsilon_F}$$

$$k_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{5}{3}P = \frac{2}{3}n\varepsilon_F$$

(3)

$$\frac{\langle\varepsilon^2\rangle-(\langle\varepsilon\rangle)^2}{(\langle\varepsilon\rangle)^2} = 0.19$$

(4)

$$\langle v_1 \rangle = \int v_1 D(v) \mathrm{d}v \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi = 0$$

$$\langle v_1^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{5} v_F = \frac{1}{5} v_F$$

式中 $v_F = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}}$ 为 Fermi 速度.

【题 3.31】 已知：由 N 个非相对论的，无相互作用的电子组成的电子气体，

(1) 沿长度为 $V_{(1)}$ 的线段上运动；

(2) 在一个 2 维平面 $V_{(2)}$ 上运动；

(3) 在一个 3 维体积 $V_{(3)} = V$ 中运动.

求：(1) 量子态密度 $D(\varepsilon)$；

(2) $T \to 0$ 时的 Fermi 能量 ε_F.

答：(1) 沿长度为 $V_{(1)}$ 的线段

$$D(\varepsilon) = \frac{V_{(1)}}{\pi\hbar}\left(\frac{2m}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{V_{(1)}}{\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{-\frac{1}{2}}$$

$$\varepsilon_F = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{\pi^2 \langle N \rangle^2}{4V_{(1)}^2}$$

(2) 在一个 2 维平面 $V_{(2)}$ 上

$$D(\varepsilon) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)\frac{V_{(2)}}{2\pi}$$

$$\varepsilon_F = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{2\pi\langle N \rangle}{V_{(2)}}$$

(3) 在一个 3 维体积 $V_{(3)} = V$ 中

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi\langle N \rangle}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

【题 3.32】 已知：在另一种极端相对论电子气体中，能量与动量的关系为 $\varepsilon = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}$. 设此气体是完全简并的，其 Fermi 能量为 ε_F.

求：粒子数密度 n，能量 E 和状态方程.

答：

$$n = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3}\left[\left(\frac{\varepsilon_F}{c}\right)^2 - (mc)^2\right]^{\frac{3}{2}}$$

$$E = \int_0^\infty \varepsilon f(p) \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} p^2 \mathrm{d}p = \frac{Vc}{\pi^2 \hbar^3}\int_0^{p_F} p^2 \sqrt{p^2 + m^2 c^2}\,\mathrm{d}p$$

$$= \frac{m^4 c^5 V}{32\pi^2 \hbar^3}\left\{\sinh\left[4\sinh^{-1}\left(\frac{p_F}{mc}\right)\right] - 4\sinh^{-1}\left(\frac{p_F}{mc}\right)\right\}$$

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = \frac{m^4 c^5}{32\pi^2 \hbar^3}\left[\frac{1}{3}\sinh x - \frac{8}{3}\sinh\left(\frac{x}{2}\right) + x\right]$$

其中 $x = 4\sinh^{-1}\left(\frac{p_F}{mc}\right)$.

【题 3.33】 已知：Fermi 粒子的自旋为 j；气体是极端相对论的，粒子的能量动量关系为 $\varepsilon = cp$；$T \to 0$；容积为 V.

求：$\langle v\rangle$，$\sqrt{\langle v^2\rangle}$，$\langle\frac{1}{v}\rangle$.

答：

$$\langle v\rangle = \frac{\int_0^{v_F} v^3 \mathrm{d}v}{\int_0^{v_F} v^2 \mathrm{d}v} = \frac{\frac{1}{4}v_F^4}{\frac{1}{3}v_F^3} = \frac{3}{4}v_F$$

$$\langle v^2\rangle = \frac{\int_0^{v_F} v^4 \mathrm{d}v}{\int_0^{v_F} v^2 \mathrm{d}v} = \frac{\frac{1}{5}v_F^5}{\frac{1}{3}v_F^3} = \frac{3}{5}v_F^2 \quad 即 \quad \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{3}{5}}v_F$$

$$\langle\frac{1}{v}\rangle = \frac{\int_0^{v_F} v \mathrm{d}v}{\int_0^{v_F} v^2 \mathrm{d}v} = \frac{\frac{1}{2}v_F^2}{\frac{1}{3}v_F^3} = \frac{3}{2}\frac{1}{v_F}$$

【题 3.34】 已知：在极端相对论电子气体中，能量与动量的关系为 $\varepsilon = cp$. 设此气体是强简并的，电子数密度为 n，容积为 V，Fermi 能 $\varepsilon_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}\hbar c$.

求：强简并极端相对论理想 Fermi 气体的熵和等容热容量.

答：

$$\begin{cases} S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_N = \frac{1}{3}\frac{(k_B\varepsilon_F)^2}{(\hbar c)^3}VT = \frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}k_B^2}{3\hbar c}\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\right)^{\frac{2}{3}}VT \\ C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = \frac{(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}k_B^2}{3\hbar c}\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\right)^{\frac{2}{3}}VT \end{cases}$$

【题 3.35】 已知：

$$\int_0^\infty \frac{D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1} = \int_0^\mu D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}D'(\mu)\left(\frac{1}{\beta}\right)^2 + \frac{7\pi^4}{360}D''(\mu)\left(\frac{1}{\beta}\right)^4 + \cdots$$

$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1}$ 为 Fermi 统计权重，非相对论 Fermi 气体的 Fermi 能为 $\varepsilon_F = \left(\frac{3\langle N\rangle}{2C}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{6\pi^2\langle N\rangle}{(2j+1)V}\right]^{\frac{2}{3}}$.

求证：(1) 在非相对论情况下 $PV = \frac{2}{3}E$；

(2) 在极端相对论情况下 $PV=\frac{1}{3}E$.

求:非相对论强简并 Fermi 气体的等温压缩系数.

答:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\beta = \frac{3}{2n\varepsilon_F}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{1}{\beta\varepsilon_F}\right)^2\right]$$

【题 3.36】 已知:由 N 个极端相对论的,无相互作用的电子组成的电子气体,在一个 3 维体积 V 中运动;电子的能量动量关系为 $\varepsilon = cp$;简并度 $g=2$;电子速度为 c;Fermi 零点能为 $\varepsilon_F = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}hc$.

求证:$T\to 0$ 时电子气体每秒钟碰到单位面积上的碰撞次数为

$$\sum = \frac{c}{4}\left(\frac{N}{V}\right)$$

【题 3.37】 已知:超密电子气体可视为极端相对论气体,在极端相对论电子气体中,能量与动量的关系为 $\varepsilon = cp$.设此气体是完全简并的,电子数密度为 n.

求:(1) 气体在 $T\to 0$ 时界限能(即 Fermi 温度);

(2) 应有的粒子数密度;

(3) 极端相对论电子气体的压强.

答:(1)

$$\varepsilon_{\max} = \varepsilon_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}\hbar c$$

(2)

$$n \gg \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3$$

(3)

$$P = \frac{1}{3}\frac{E}{V} = \frac{1}{4}(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\hbar c n^{\frac{4}{3}} = \frac{1}{4}n\varepsilon_F$$

由此得

$$PV^{\frac{4}{3}} = \text{const.}$$

【题 3.38】 已知:有一由质量为 m 的粒子组成的经典气体,粒子间相互作用势能为 $U(r)$,其中 $r=|q_k^{(i)}-q_k^{(j)}|$ 为粒子 i 与粒子 j 之间的距离;气体处于平衡态,温度为 T.

求:(1) 粒子按速度的统计分布;

(2) $\langle \boldsymbol{v}\rangle$ 和 $\langle v^2\rangle$.

答:(1)

$$\mathrm{d}N(\boldsymbol{v}_i) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{v}_k$$

式中 $\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i = (\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\mathrm{d}p_3)_i$, $\mathrm{d}\boldsymbol{v}_i = (\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\mathrm{d}v_3)_i$.

(2)

$$\langle \boldsymbol{v}\rangle = 0$$

$$\langle v^2 \rangle = 3\langle v_1^2 \rangle = \frac{3}{\beta m}$$

【题3.39】 已知:很多脂肪酸分子分布于水面,其性质类似于2维气体.每个系统的能量可写为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}[(p_k^{(1)})^2 + (p_k^{(2)})^2] + \sum_{i<j} U(|q_k^{(1)} - q_k^{(2)}|)$$

式中 $U(|q_k^{(1)} - q_k^{(2)}|)$ 为分子间"显关联"相互作用势能.设表面积为 σ,记

$$\Theta = 2\pi\int[\exp(-\beta U) - 1]r\mathrm{d}r$$

而 $r = |q_k^{(1)} - q_k^{(2)}| = \sqrt{(q_k^{(1)})^2 + (q_k^{(2)})^2}$.

求:类似于 van der Waals 方程的状态方程.

答:

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z^{\sigma}}{\partial \sigma} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \sigma}\left(N\ln\sigma + \frac{N^2}{2\sigma}\Theta\right) = \frac{1}{\beta}\left[\frac{N}{\sigma} - \frac{1}{2}\left(\frac{N}{\sigma}\right)^2\Theta\right]$$

【题3.40】 已知:某气体其二分子之间的"显关联"相互作用势能为方形势阱

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < a \\ -u_0 & a < r < b \\ 0 & r > b \end{cases}$$

求:第二位力(virial)系数 B,式中 $B = \frac{N}{2}A$,而

$$A = -4\pi\int f(r)r^2\mathrm{d}r = 4\pi\int_0^{\infty} r^2[1 - \exp(-\beta U(r))]\mathrm{d}r$$

答:

$$A = 4\pi\int_0^a r^2\mathrm{d}r + 4\pi\int_a^b r^2[1 - \exp(\beta u_0)]\mathrm{d}r = \frac{4\pi}{3}[b^3 - (b^3 - a^3)\exp(\beta u_0)]$$

$$B = \frac{2\pi N}{3}[b^3 - (b^3 - a^3)\exp(\beta u_0)]$$

【题3.41】 已知:一温度为 T,体积为 V 的经典系统,由 N 个质量为 m 的质点组成;压强为 P;质点之间的相互作用势能为

$$U(r) = \frac{A}{r^n} \quad (r = |q_k^{(i)} - q_k^{(j)}|, A > 0, n > 0)$$

此外,$U(\gamma r) = \gamma^{-n}U(r)$ 对任意 n 都成立(当 $n = 1$ 时这种势能类似于氢原子情况).

求证:$E = aPV + b\frac{V}{\beta}$.

求:a 和 b.

答:

$$\begin{cases} a = \dfrac{3}{n} \\ b = 3\left(\dfrac{1}{2} - \dfrac{1}{n}\right) \end{cases}$$

【题 3.42】 已知:一维经典谐振子的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}kq^2$$

式中 $k = m\omega^2$ 为恢复力的弹性系数.

求:能量为 ε 时的态密度.

答:

$$D(\varepsilon) = \frac{\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon} = \frac{2\pi}{h}\sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{1}{\hbar\omega}$$

【题 3.43】 已知:气体分子运动规律类似于在经典近似下线性谐振子.

求:分子动量和位形在 $p \to p + \mathrm{d}p, x \to x + \mathrm{d}x$ 区间的统计几率.

答:

$$\mathrm{d}\rho(p,x) = \frac{\beta\omega}{2\pi}\exp\left(-\beta\frac{p^2 + m^2\omega^2x^2}{2m}\right)\mathrm{d}p\mathrm{d}x$$

【题 3.44】 已知:二维经典谐振子的能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}[p_1^2 + p_2^2] + \frac{1}{2}k[q_1^2 + q_2^2]$$

式中 $k = m\omega^2$ 为恢复力的弹性系数.

求:能量为 ε 时的态密度.

答:

$$D(\varepsilon) = \frac{\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon} = \frac{8\pi^2}{h^2}\left(\frac{m}{k}\right)\varepsilon = \frac{2\varepsilon}{(\hbar\omega)^2}$$

【题 3.45】 已知:二维线性谐振子各量子态的能量是

$$\varepsilon_i = (i+1)\hbar\omega \quad (i = 0,1,2,\cdots)$$

且能级 ε_i 是 $(i+1)$ 重简并的,系统由 N 个这样的独立二维线性谐振子组成.

求:系统的 Helmholtz 自由能,熵,内能和等容热容量.

答:

$$F = -N\frac{\ln Z_1}{\beta} = \frac{N}{\beta}[\beta\hbar\omega + 2\ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega))]$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = 2Nk_B\left\{\frac{\beta\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} - \ln[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]\right\}$$

$$E = -N\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta} = 2N\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}\right]\hbar\omega$$

$$C_V = \frac{2Nk_B(\beta\hbar\omega)^2\exp(\beta\hbar\omega)}{[\exp(\beta\hbar\omega) - 1]^2}$$

讨论:如果谐振子是经典的,且各向同性,则其能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}[p_1^2 + p_2^2] + \frac{1}{2}m\omega^2[q_1^2 + q_2^2]$$

于是可得

$$E = \frac{2N}{\beta} = 2Nk_BT$$

【题 3.46】 已知:双原子分子的转动动能用球角坐标及其共轭正则动量表示为

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2I}\left[p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right]$$

求:(1) 转动配分函数的经典表达式;

(2) 相应的熵和等容热容量.

答:(1)

$$Z = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$$

(2)

$$S^B = -\left(\frac{\partial F^B}{\partial T}\right)_V = k_B\left(1 + \ln\frac{2I}{\beta\hbar^2}\right)$$

$$C_V = T\left(\frac{\partial S^B}{\partial T}\right)_V = k_B$$

【题 3.47】 已知:刚性双原子分子的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}[p_1^2 + p_2^2 + p_3^2] + \frac{1}{2I}\left[p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right]$$

由 N 个这样的分子组成的理想气体体积为 V,温度为 T.

求:(1) 此理想气体的配分函数;

(2) 此理想气体的 Helmholtz 自由能,Gibbs 自由能,焓,内能,熵,物态方程以及 $C_P - C_V$ 的表达式.

答:(1)

$$Z = \left[V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{2I}{\beta\hbar^2}\right)\right]^N$$

(2)

$$F = -\frac{\ln Z}{\beta} = -\frac{N}{\beta}\ln\left[V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2I}{\beta\hbar^2}\right)\right]$$

$$G = \frac{1}{\beta}\left[\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial\ln V}\right)_T - \ln Z\right] = \frac{N}{\beta}\left\{1 - \ln\left[V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2I}{\beta\hbar^2}\right)\right]\right\}$$

$$H = \frac{1}{\beta}\left[\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial\ln T}\right)_V + \left(\frac{\partial\ln Z}{\partial\ln V}\right)_T\right] = \frac{7}{2}\frac{N}{\beta}$$

$$E = -\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta} = \frac{5}{2}\frac{N}{\beta}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk_B\left\{\frac{5}{2} + \ln\left[V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2I}{\beta\hbar^2}\right)\right]\right\}$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{N}{\beta V} \quad 即 \quad PV = Nk_B T$$

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = Nk_B$$

讨论:若刚性双原子分子的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}[p_1^2 + p_2^2 + p_3^2] + \frac{1}{2I}\left[p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\varphi^2\right] + \left(i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (i = 0,1,2,\cdots)$$

即还有振动能,则此时的配分函数被改写为

$$Z = \left[V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2I}{\beta\hbar^2}\right) \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)} \right]^N$$

由此可得

$$E = \frac{5}{2}\frac{N}{\beta} + N\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)-1}\right)\hbar\omega$$

$$C_V = \frac{5}{2}Nk_B + Nk_B(\beta\hbar\omega)^2 \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{[\exp(\beta\hbar\omega)-1]^2}$$

而物态方程仍旧不变.

【题 3.48】 已知:双原子分子组成的理想气体服从 Boltzmann 统计;分子总能量等于平动能量,转动能量,振动能量与电子能量之和;其中电子能量对分子等容热容量的贡献为零;分子的转动能级间距满足 $1 \gg \frac{\beta\hbar^2}{2I}$,而振动能级间隔比 $k_B T$ 大得多(即 $\beta\hbar\omega \gg 1$);振动及转动能谱分别为

$$\varepsilon^C = \left(i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (i=0,1,2,\cdots;g_i=1)$$

$$\varepsilon^B = j(j+1)\frac{\hbar^2}{2I} \quad (j=0,1,2,\cdots;g_j=2j+1)$$

式中 ω 为振动圆频率;I 为转动惯量;g_i, g_j 为简并度.

求:温度为 T 时的等容 mol 热容量.

答:

$$c_V^A = \frac{3}{2}Nk_B = \frac{3}{2}R$$

$$c_V^B = Nk_B = R$$

$$c_V^C = Nk_B \frac{(\beta\hbar\omega)^2\exp(\beta\hbar\omega)}{[\exp(\beta\hbar\omega)-1]^2} \to 0 \quad (当\ \beta\hbar\omega \gg 1\ 时)$$

最后得到

$$c_V = c_V^A + c_V^B = \frac{5}{2}R$$

【题 3.49】 已知:半径为 r 的黑体球置于恒温器(温度为 T)内部的真空中,恒温器壁的温度为 $T_1(T_1<T)$.

求:黑体球的辐射功率 $\underline{P}$.

答:

$$\underline{P} = 4\pi r^2 E = 4\pi r^2 \sigma(T^4 - T_1^4)$$

【题 3.50】 已知:处于平衡态的光子气体置于一容器中,温度为 T;$\mathrm{d}t$ 时间内碰向器壁 $\mathrm{d}A$ 面积的光子所携带的动量为 p_+,$\mathrm{d}t$ 时间内离开器壁 $\mathrm{d}A$ 面积的光子所携带的动量为 p_-;辐射压强定义为 $P=\frac{1}{\mathrm{d}t\mathrm{d}A}(p_+ - p_-)$;辐射场平均能量密度为

$$\frac{E}{V}=\frac{1}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3 \mathrm{d}\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}$$

求证：$P=\frac{1}{3}\frac{E}{V}$.

【题 3.51】 已知：在色散介质中折射率 $n(\omega)$ 依赖于辐射圆频率 ω.

求：色散介质中热辐射的 Planck 公式.

答：

$$u(\omega,T)=\frac{\hbar\omega^3 n^3(\omega)}{\pi^2 c^3}\frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}\frac{\mathrm{dln}[\omega n(\omega)]}{\mathrm{dln}\,\omega}$$

【题 3.52】 已知：容积为 V 的空窖中的平衡辐射场的温度为 T.

求证：(1) $\langle N\rangle=KVT^3$，其中

$$K=\frac{k_B^3}{\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^\infty \frac{x^2\mathrm{d}x}{\exp(x)-1}=2.404\times\frac{k_B^3}{\pi^2(\hbar c)^3}$$

(2) $E=\sigma VT^4$，其中

$$\sigma=\frac{k_B^4}{\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^\infty \frac{x^3\mathrm{d}x}{\exp(x)-1}=\frac{\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3}$$

【题 3.53】 已知：某种分子质量为 m，转动惯量为 I，电偶极矩为 μ 的双原子分子理想气体置于容积为 V 的容器中，并处于均匀外电场 E 中. 若电场沿 x_3 方向，偶极矩的势能为 $\varepsilon_p=-\mu E\cos\theta(0\leqslant\theta\leqslant\pi)$.

求：气体的配分函数.

答：

$$Z=\left(\frac{\mathrm{e}Z_1}{N}\right)^N=\left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2I}{\beta\hbar^2}\right)\frac{\sinh(\beta\mu E)}{(\beta\mu E)}\right]^N$$

【题 3.54】 已知：偶极矩为 μ 的有极双原子分子置于强度为 E 的恒定电场中，它所具有的能量是 $\varepsilon_p=-\mu E\cos\theta$，$\theta$ 为分子偶极矩 μ 与外电场 E 之间的夹角.

求：这些(N 个)分子的平均势能以及定容热容量 C_V 与 E 的关系.

答：

$$C_V=\frac{\partial\langle\varepsilon_p\rangle}{\partial T}=Nk_B(\beta\mu E)^2\left[-\frac{4}{(\exp(\beta\mu E)-\exp(-\beta\mu E))^2}+\left(\frac{1}{\beta\mu E}\right)^2\right]$$
$$=Nk_B(\beta\mu E)^2\left[-\frac{1}{\sinh^2(\beta\mu E)}+\left(\frac{1}{\beta\mu E}\right)^2\right]$$

【题 3.55】 已知：某种理想气体其分子具有偶极矩 μ，置于均匀电场 E 中. 若电场沿 x_3 方向，偶极矩的势能为 $\varepsilon_p=-\mu E\cos\theta(0\leqslant\theta\leqslant\pi)$.

求：极化强度 $\bar{P}$.

答：

$$\bar{P}=\frac{N}{V}\mu\left[\coth(\beta\mu E)-\frac{1}{\beta\mu E}\right]$$

【题 3.56】 已知:单原子分子组成的固体和蒸气之间达到平衡;为使固体转变为分立原子的集合,对每一原子必须消耗能量 Φ;固体中原子的振动服从 Einstein 模型;由 N_S 个原子组成的固体的配分函数为

$$Z_S = \left[\frac{\exp\left(\frac{\Phi}{k_B T}\right)}{\left(2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right)^3}\right]^{N_S}$$

而由 N_G 个原子组成的气体的配分函数为

$$Z_G = \frac{1}{N_G!}\left[V\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^{N_G}$$

求:蒸气压与温度之间的函数关系.

答:

$$P = \frac{1}{\beta}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left[2\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]^3\exp(-\beta\Phi)$$

【题 3.57】 已知:金属的表面积为 A;将一个 He 原子从金属表面移至无穷远处须做功 Φ;He 原子之间没有"显关联"相互作用,并可在金属表面上自由运动;设 He 气体的体积为 V,压强为 P,温度为 T,并与金属处于热平衡.

求:单位金属表面上平均吸附的 He 原子数 n.

答:

$$n = \frac{N_s}{A} = P\left(\frac{2\pi\beta^3\hbar^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(\beta\Phi)$$

【题 3.58】 已知:在 2 维面积 $L_1 \times L_2$ 的区域内,自由粒子的能级是

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 + k_2^2)$$

式中 $k_i = \frac{2\pi n_i}{L_i}$(不对 i 求和,$n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots; i = 1, 2$).Bose 统计的统计权重为

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] - 1}$$

求证:对 2 维 Bose 气体而言,不会出现 Bose 凝聚现象.

【题 3.59】 已知:某电子气体服从 Fermi 分布,电子总数为 N,在 $T \to 0$ 时其态密度为

$$D(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & (\varepsilon < 0) \\ D_0 & (\varepsilon \geqslant 0) \end{cases}$$

又,在强简并的理想 Fermi 气体中

$$\int_0^\infty \frac{D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1} = \int_0^\mu D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}D'(\mu)\left(\frac{1}{\beta}\right)^2 + \cdots$$

求:$T \to 0$ 时的化学势 μ_0 和总能量 E_0.

求证:(1) 系统的非简并条件为 $1 \gg \beta\frac{N}{D_0}$;

(2) 系统强简并时 $C_V \propto T$.

答：

$$\mu_0 = \frac{N}{D_0}$$

$$E_0 = \frac{1}{2}N\mu_0$$

【**题 3.60**】　已知：在极端相对论电子气体中，能量与动量的关系为 $\varepsilon = cp$. 设此气体电子数密度为 n.

求：Fermi 温度.

答：

$$\Theta_F = \frac{\mu_0}{k_B} = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}\ \frac{\hbar c}{k_B}$$

【**题 3.61**】　已知：金属中的电子近似服从 Fermi 统计；在每秒内穿过单位金属表面的所有电子，是朝此面积运动且速度法向分量 $v_1 > v_0$ 的电子（v_0 为定值）；电子的逸出功为 $A = \frac{mv_0^2}{2} - \mu$.

求：热电子发射的饱和电流密度.

答：

$$\begin{aligned} N &= \frac{m^2}{2\pi^2 \beta \hbar^3}\int_0^\infty \rho \exp\left[-\beta\left(\frac{m\rho^2}{2} + A\right)\right]\mathrm{d}\rho \\ &= \frac{m}{2\pi^2 \beta^2 \hbar^3}\exp(-\beta A) \end{aligned}$$

因为上述结果是对"单位体积金属而言"，所以此结果即为热电子发射的饱和电流密度.

【**题 3.62**】　已知：金属中自由电子的数密度为 n；给定温度下电子能量的最大值为 $\varepsilon_{\max}$；温度不等于绝对零度时电子气中的电子平均能量为

$$\langle\varepsilon\rangle = \langle\varepsilon\rangle_0\left[1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{1}{\beta\varepsilon_{\max}}\right)^2 + \cdots\right]$$

求：任意温度时电子气中的电子平均能量.

答：

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{3h^2}{10m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\left[1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{1}{\beta\varepsilon_{\max}}\right) + \cdots\right]$$

【**题 3.63**】　已知：低温条件下，Fermi 气体的内能近似为

$$E = \frac{3}{5}N\mu_0\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{1}{\beta\mu}\right)^2\right]$$

求：低温条件下，Fermi 气体的等容热容量和熵.

答：

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2}Nk_B^2\left(\frac{T}{\mu_0}\right)$$

$$S = \int \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T = \frac{\pi^2 Nk_B^2}{2}\left(\frac{T}{\mu_0}\right)$$

【**题 3.64**】　已知：由 N 个非相对论的，无相互作用的电子组成的电子气体，在 s 维空间中

运动.

求:Fermi 能量 ε_F 和 $T\to0$ 时的电子气体的内能.

答:

$$E = \text{const}\left(\frac{2}{n+2}\right)(\varepsilon_F)^{\frac{n}{2}+1} = N\left(\frac{n}{n+2}\right)\varepsilon_F$$

当 $s=3$ 时,$\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{5}N\varepsilon_F$.

【题 3.65】 已知:由 N 个非相对论的,无相互作用的电子组成的电子气体,在一个 3 维体积 V 中运动;Fermi 零点能为 $\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}$.

求证:$T\to0$ 时每秒内碰撞到容器壁单位面积上的电子数为

$$\sum = \frac{h}{32m\pi^{\frac{1}{3}}}\left(\frac{3N}{V}\right)^{\frac{4}{3}}$$

【题 3.66】 已知:传导电子可视为自由电子气体.将电子气体置于外磁场 B 中,总数为 N 的电子将分成平行或反平行于外磁场的两组 $N_\uparrow$ 和 $N_\downarrow$,它们各自的能量为

$$\varepsilon_\uparrow = \frac{1}{2m}p^2 - \mu_B B \quad \varepsilon_\downarrow = \frac{1}{2m}p^2 + \mu_B B$$

而在 $T\to0$ 时的顺磁磁化强度定义为

$$\frac{M}{V} = \frac{\mu_B}{V}(N_\uparrow - N_\downarrow)$$

求:低温($1\ll\beta\varepsilon_F$),弱场($\mu_B B\ll\varepsilon_F$)条件下的顺磁磁化强度.

答:

$$\frac{M}{V} = \frac{4\pi\mu_B}{3}\left(\frac{\sqrt{2m}}{h}\right)^3\left[(\varepsilon_F+\mu_B B)^{\frac{3}{2}} - (\varepsilon_F-\mu_B B)^{\frac{3}{2}}\right]$$

在弱场条件($\mu_B B\ll\varepsilon_F$)下,

$$\frac{M}{V} \approx 4\pi\mu_B^2\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon_F^{\frac{1}{2}}B = \frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_F}B$$

式中

$$n = \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3h^3}(2m\varepsilon_F)^{\frac{3}{2}}$$

【题 3.67】 已知:金属中的电子近似服从 Fermi 统计;Fermi 能量 ε_F 或 $T\to0$ 时的化学势 μ_0 为 $\varepsilon_F = \mu_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}$;金属质量密度为 ρ,mol 质量为 M.

求:绝对零度时金属中电子气体的压强.

答:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{h^2}{5m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}n^{\frac{5}{3}} = \frac{h^2}{5m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\left(N_A\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{5}{3}}$$

【题 3.68】 已知:在 $\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]\gg1$ 的条件下,Bose 和 Fermi 两种量子统计权重与 Maxwell 经典统计权重之间的差别消失.因为粒子能量为 $\varepsilon\geqslant0$ 时,此条件可简化为 $\exp(-\beta\mu)\gg1$;

粒子间平均距离 d 与粒子数密度 n 之间的关系为 $d^3 \sim n^{-1}$.

求：简并消除(或经典统计可应用)的几何条件.

答：

$$d \gg \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

注意到最可几速率是 $v_p = \sqrt{\frac{2}{\beta m}}$，因此

$$d \gg \frac{h}{\sqrt{\pi}mv_p} = \frac{\lambda}{\sqrt{\pi}}$$

其中 $\lambda = \frac{h}{mv_p}$ 为 de Broglie 波长. 上式表明，只有当 $d \gg \lambda$ 时，才能用经典统计.

【题 3.69】 已知：理想 Bose 气体或理想 Fermi 气体处于弱简并条件下，其热力学巨势为

$$J = -\frac{2}{3}C\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon^3}\exp[\beta(\mu-\varepsilon)]\mathrm{d}\varepsilon}{1 \pm \exp[\beta(\mu-\varepsilon)]}$$

式中 C 为常数，"+"对应于 Fermi 气体而"−"对应于 Bose 气体.

求证：$PV - \frac{N}{\beta}\begin{cases} <0 & (\text{Bose}) \\ >0 & (\text{Fermi}) \end{cases}$

【题 3.70】 已知：在极端相对论电子气体中，能量与动量的关系为 $\varepsilon = cp$. 关于能量 ε 的量子状态数密度为

$$D(\varepsilon) = (2j+1)\frac{4\pi V}{(hc)^3}\varepsilon^2 = C\varepsilon^2$$

式中 C 表示常系数. 在弱简并条件下，$\exp(-\beta\mu) \gg 1$.

求：弱简并极端相对论理想 Fermi 气体的内能和物态方程.

答：

$$E = C\frac{\exp(\beta\mu)}{\beta^4}\left[1 + \frac{\exp(\beta\mu)}{16}\right]\Gamma(4) = 3\frac{N}{\beta}\left[1 + \frac{\exp(\beta\mu)}{16}\right]$$

在最后一个等式中用到了系统的总粒子数表达式. 由于 $PV = \frac{1}{3}E$，所以

$$PV = \frac{N}{\beta}\left[1 + \frac{\exp(\beta\mu)}{16}\right]$$

讨论：(1) 当 $\beta \to 0$ 时，$PV \approx \frac{N}{\beta}$.

(2) 对非相对论理想 Fermi 气体，在高温近似下

$$E = \frac{3}{2}\frac{N}{\beta}\left[1 + \frac{1}{2^{\frac{7}{2}}}\left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

$$P = \frac{2}{3}\frac{E}{V} = \frac{N}{V\beta}\left[1 + \frac{1}{2^{\frac{7}{2}}}\left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

【题 3.71】 已知：电子 e_- 和正电子 e_+ 与黑体辐射处于热平衡；温度很高，粒子静止能大大小于其总能量；设电子和正电子具有同样的粒子数 N 和同样的内能 E；μ_- 和 μ_+ 分别为电子和正电

子的化学势.

求:(1) N 和E;

(2) μ_- 和 μ_+;

(3) 黑体辐射光子的粒子数 $\bar{N}$ 和内能$\bar{E}$.

答:(1)

$$N_{\mp} = \frac{8\pi V}{h^3}\int_0^{\infty} \frac{p^2 \mathrm{d}p}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu_{\mp})]+1}$$

$$E_{\mp} = \frac{8\pi V}{h^3}\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon p^2 \mathrm{d}p}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu_{\mp})]+1}$$

(2)

$$\mu_- = \mu_+ = 0$$

(3)

$$N_{\mp} = \frac{8\pi V}{h^3}\left(\frac{1}{\beta c}\right)^3\int_0^{\infty} \frac{x^2 \mathrm{d}x}{\exp(x)+1} = \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3 \frac{3}{4}\Gamma(3)\zeta(3)$$

$$E_{\mp} = \frac{8\pi V}{h^3}\left(\frac{1}{\beta c}\right)^4 c\int_0^{\infty} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{\exp(x)+1} = \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^4 (\hbar c)\frac{7}{8}\Gamma(4)\zeta(4)$$

$$\bar{N} = \frac{8\pi V}{h^3}\int_0^{\infty} \frac{p^2 \mathrm{d}p}{\exp(\beta cp)-1} = \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^3 \Gamma(3)\zeta(3)$$

$$\bar{E} = \frac{8\pi V}{h^3}\int_0^{\infty} \frac{cp^3 \mathrm{d}p}{\exp(\beta cp)-1} = \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{1}{\beta\hbar c}\right)^4 (\hbar c)\Gamma(4)\zeta(4)$$

可以看出,$N_{\mp} = \frac{3}{4}\bar{N}, E_{\mp} = \frac{7}{8}\bar{E}$.

【题 3.72】 已知:面积 $A = L^2$,单位面积中的电子数为 N,电子质量为 m;服从 Fermi 统计.求证:2 维条件下的化学势为

$$\mu(T,N) = \frac{1}{\beta}\ln\left[\exp\left(\frac{\pi N\beta\hbar^2}{m}\right)-1\right]$$

【题 3.73】 已知:一经典气体系统由 N 个粒子组成,体积为 V,温度为 T;粒子之间的两两相互作用为钢球势能:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases}\infty & (r_{ij} < a) \\ 0 & (r_{ij} > a)\end{cases} \quad (r_{ij} = |q_k^{(i)} - q_k^{(j)}|)$$

求:(1) 内能,定容比热;

(2) 压强,位力(virial)系数 $A_1(T)$.

答:(1)

$$\begin{cases} E = -\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \dfrac{3N}{2\beta} \\ C_V = \left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \dfrac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}} \end{cases}$$

(2)

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z^U}{\partial V} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{N}{V} + \frac{\tau N^2}{2V^2}\right)$$

$$A_1(T) = \frac{\tau N}{2} = \frac{2}{3}\pi a^3 N$$

【题 3.74】 已知:电磁场的矢量势为 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$、标量势为 $\varphi(\boldsymbol{r})$,带电粒子在电磁场中的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} + \frac{q}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\right)^2 + \varphi(\boldsymbol{r})$$

而 N 个带电粒子在电磁场中的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\left(\boldsymbol{p}_i + \frac{q}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i)\right)^2 + U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$$

式中 $U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$是粒子之间的相互作用势能(也可以将 $\varphi(\boldsymbol{r})$包括在内),q 为电荷.

求证:经典系统的磁化率 $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_{T,V}$严格等于零. 式中

$$\begin{cases} M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,V} \\ F = -\frac{\ln Z}{\beta} \end{cases}$$



第4章　相变理论和临界现象

虽然统计理论的许多思想来自Maxwell和Boltzmann，但是Gibbs的工作对于平衡态统计力学的现代表述却具有更加直接的影响，最近70年来，我们对相变和临界现象的认识有了发展，实质上，这不过是把Gibbs的理论应用于各种各样的物理问题之中.

……

我发现我对Gibbs的敬仰与日俱增.他的《统计力学的基本原理》像诗篇一般地优美.在与实验不相符的情况下，他依然坚持他的理论的“合理基础”，这充分体现了Gibbs的睿智与目光的深远.

——杨振宁:《相变和临界现象》的引言

平衡态系综理论是研究宏观系统已经达到平衡之后的各种热力学性质……若系统数N趋向无穷大，这些密集的点在相空间中的运动就如流动的流体，可用流体力学来描述.

——李政道:《统计力学》

我们设想有两个有经验的行家，他们想弄清楚是否能通过喝第二杯咖啡要付钱的办法来加速顾客在拥挤的商业区小饭店内中午的流通.为此，他们必须要弄清有多少值钱的座位由于顾客们慢吞吞地呷其已经空了的杯子(这些杯子应拿去用)而浪费掉.一个行家从顾客进门起就盯住他们，计算他们吃喝的时间，他观察的是10个人的“体系”随时间变化的情况.第二个行家则在营业高峰时来到，拍摄从阳台到整个餐室的照片.于是他获得了以10个人组成的所有体系的“系综”的状况，由此计算该时刻吃喝顾客的百分数并得到了相同的信息.第二个行家所作的观察更方便，并能提供更多的信息.

——田长霖，J. H. Lienhard:《统计热力学》

近代统计力学，除了“非平衡态统计力学”方面外，在“平衡态统计力学”方面主要有两个研究课题，即第3章3.5节所介绍的“非理想气体”和本章将要介绍的“相变理论”和“临界现象”.

在研究“相变”问题的早期阶段，主要有1873年van der Waals对其“状态方程”的“分子运动论”解释、1875年Maxwell的“等面积法则”修正、1907年P. Weiss的

“平均场理论”、1928年Gorsky的“有序度”概念和1934年的“Bragg-Williams近似”以及1934年Landau关于“二级相变”的统一描述及其理论.所有这些阐述和理论实际上都是不对的或者是有缺陷的,最主要的一点是这些阐述和理论完全没有抓住“相变理论”的“非线性”特征.当然,在研究“相变”问题的早期阶段要求物理学家就有“非线性”意识,是不切实际的奢望.

真正抓住“相变理论”的“非线性”特征的工作,是1944年L.Onsager关于二维“Ising模型”精确解论文的发表.Onsager工作的重大意义怎么评价都不算过分.由于“Onsager解”的出现,物理学家才真正懂得什么是“相变”,“相变”时将发生些什么现象,“相变”有什么特征.当然,Onsager最初的解法十分复杂,以至于杨振宁这样“Nobel”级的物理学家都感到“丈二和尚摸不着头脑”.二维“Ising模型”精确解文章有几百种,已经形成了“规模”效应.本章介绍的是1949年Kaufman之相对比较简单的“矩阵法”求解.如果一本统计力学的教科书不介绍二维“Ising模型”的精确解,这无论如何是说不过去的,犹如皇冠上少了一颗最璀璨夺目的宝石.

但是,三维“Ising模型”的精确解至今没有被解出,目前只有其数值解.关于二维“Ising模型”的精确解,也是没有磁场的($B=0$)情况,这不能不说是一个很大的遗憾!迄今为止的努力,“老”物理学家都无功而返.当然,坏事下也可能是“好事近”;这对“有志者”来说未必不是“事竟成”的好题目.

与“Ising模型”的精确解相关联的是“临界现象”,其中包括20世纪60年代发展起来的有关Widom的“标度理论”(“标度律”)和Kadanoff的“标度变换”(“普适类”),20世纪70年代Wilson动用“量子场论”中的“重整化群”手段于统计力学之做法.物理学史上较为有名的故事是,Onsager随手写下二维“Ising模型”中的一个“临界指数”$\beta=\frac{1}{8}$而未加证明,后来经杨振宁之手由计算得到.“标度律”的目的是为了寻找“临界指数”之间的关系,而“普适类”的目的则是寻找更为基本的“参数”以及“临界指数”与这些基本“参数”之间的关系.

众所周知,在热力学中有个“Gibbs相律”$d=k-\varphi+2$,式中d为系统的“自由度”数,k是独立“组元”数,φ是每个“组元”中的“相”数.根据这一“Gibbs相律”,就可以由系统的“自由度”数和独立“组元”数,来确定每个“组元”中的“相”数.

“临界现象”中的“临界指数”之间亦有类似的关系:“标度律”.在“临界现象”中,现在经常用到的有6个“临界指数”(即$\alpha,\beta,\gamma,\delta,\eta,\nu$),这6个“临界指数”之间根据逻辑推理可以得到4个“标度律”(即Rushbrooke标度律$\alpha+2\beta+\gamma=2$,Widom标度律$\gamma=\beta(\delta-1)$,Fisher标度律$\gamma=\nu(2-\eta)$,Josephson标度律$\nu s=2-\alpha$).换言之,独立的“临界指数”只有2个.其中的“逻辑推理”,纯粹是数学,不会有什么问题.但是,这独立的2个“临界指数”与什么物理量或时空参量有关呢?在Kadanoff的“普适类”中认为最重要参数是空间维数s,其次是“内部自由度”的数目n.是否这2

个独立的"临界指数"就与空间维数 s 和"内部自由度"的数目 n 有关呢?

Wilson 的"重整化群"试图找出其中的答案,但他只发现"尺度变换"中"晶格常数"的放大倍数和"重整化群"变换在"临界点"的导数与某些"临界指数"有关.这当然还不是最后和最好的结果,它与 Kadanoff 的"普适类"还有差距.另外,从对"重整化群"在量子电动力学所起的作用进行分析出发,Dirac 认为"重整化"操作严重违背相对论,不足取.不过,Wilson 的"重整化群"对思考统计力学中的"标度律"和"普适类"问题还是具有重要的参考价值的.

Kadanoff 在"普适类"中认为"最重要参数是空间维数 s"这一点是完全正确、毫无疑义的.举个简单的例子:在《大学物理(热学)》中曾经介绍说,单粒子每个自由度所具有的能量是 $\frac{1}{2}k_{B}T$("能量均分定理"),理想气体的状态方程是 $PV=RT=\frac{2}{3}E$,理想气体的"比热比"是 $\gamma=\frac{5}{3}$.而在进一步深入的《理论物理》教程中也曾经介绍说,"光子"每个自由度所具有的能量是 $k_{B}T=\hbar\omega$,"光子气体"的状态方程是 $PV=\frac{E}{3}$,"光子气体"的"比热比"是 $\gamma=\frac{4}{3}$.当初并不知道这些系数 $\frac{1}{2}$ 和 1,$\frac{2}{3}$ 和 $\frac{1}{3}$,$\frac{5}{3}$ 和 $\frac{4}{3}$ 意味着什么.现在从本书第 2 章 2.4 节中由 l 次 s 维的"一般气体"的"配分函数"可以知晓,单粒子平均能量为 $\langle\varepsilon_{1}\rangle=\frac{s}{l\beta}$,状态方程为 $P_{(s)}V_{(s)}=\frac{l}{s}E$,"比热比"为 $\gamma=\frac{l+s}{s}$.这就说明了系数 $\frac{1}{2}$ 和 1,$\frac{2}{3}$ 和 $\frac{1}{3}$,$\frac{5}{3}$ 和 $\frac{4}{3}$ 完全来自式中的"l 次 s 维";说明了《大学物理(热学)》中的理想气体只是 3 维空间中的"非相对论理想气体",而《理论物理》教程中的"光子气体"只不过是 3 维空间中的"相对论理想气体".

此外,再举一个简单的例子:在第 3 章 3.2 节中由 l 次 s 维的"一般气体"的"巨配分函数"的对数可以知晓,$E\sim\beta^{-\frac{s}{l}-1}$,$P_{(s)}\sim\beta^{-\frac{s}{l}-1}$,$C_{V}\sim\beta^{-\frac{s}{l}}$.这正好可以用来解释"光子气体"($l=1,s=3$)的"Stefan-Boltzmann 定律"$E\sim T^{4}$,$P\sim T^{4}$,$C_{V}\sim T^{3}$.

同样,对"非相对论"的"电子气体"来说,压强 $P=\frac{2}{3}\frac{E}{V}$;对"相对论"的"电子气体"来说,压强 $P=\frac{1}{3}\frac{E}{V}$.这说明对前者是 $l=2,s=3$;对后者是 $l=1,s=3$.

在统计力学中,每个数字、每个系数,都有其深刻的物理意义.在经典统计力学中,"普适类"(借用 Kadanoff 的说法)就是空间的维数 s 和表征是否相对论的"次数"l.经典统计力学中的这一"普适类"(通过与实验数据之间的对比)反过来除了证明空间是 3 维的外(如果理论认为物理空间"不是 3 维"的,那它就必须接受统计力学的检验),还证明了相对论是完全正确的!

Fisher 标度律和 Josephson 标度律被称为"强标度律"(尤其是 Josephson 标度

律明显与 s 有关),这说明了确实"最重要参数是空间维数 s".

至于 Kadanoff 所说的"'内部自由度'的数目 n"是否确为"普适类",尚待进一步研讨.这一"内部自由度"是否与量子力学有关?不得而知!有点意思的是,"重整化群"倒是与"量子场论"有点关系(当然其中还有许多未解决的理论问题).不过,在"相变"问题中,似乎都没有涉及相对论(基本上都是"非相对论"的),恒有 $l=2$.

关于"临界现象"的研究,至今仍处于"不得要领"之中.

在"相变理论"和"临界现象"的研究中作出过重要贡献的华裔物理学家有多人,其中有 Nobel 物理学奖得主——李政道和杨振宁.此外,还有黄克逊、杨振平、吴大峻、马上庚等人.华裔物理学家在统计力学方面所做的贡献要比他们在量子力学方面的贡献来得大.

4.1 "相变"问题统计力学

4.1.1 "相变"和"临界现象"

印度籍的统计力学学者 R.K.Pathria(著有闻名遐迩的《统计力学》一书)认为,一般来说,统计力学形式体系的应用分为两大类:第一类问题是首先确定系综的"配分函数",再由系综的"配分函数"求得宏观系统的各种热力学函数.在这类问题中,仅仅除了 Bose-Einstein 凝聚之外,其余所涉及的各种热力学函数都是光滑的和连续的.(第3章已经研究了这类问题.在这类问题中,较为近代的课题就是对"非理想气体"的讨论.)第二类问题是所谓"相变"和"临界现象".在这类问题中,给定系统的热力学函数在数学解析上具有不连续性或奇异性.

李政道先生的《统计力学》一书也是围绕这两大类问题展开的.李政道特别指出,所谓"Mayer 猜想"以及后来的 M.Born 和 K.Fuchs(1911~1988)(Proc.R.Soc.London Ser.,1938,A166,391),B. Kahn 和 G. E. Uhlenbeck(1900~1974)(Physica,1938,5,399)的"证明"都是错误的.李政道先生的这一批评意见揭示了在"相变"问题中仍有许多未知的东西,甚至写进论文或书本中的东西也不一定全对.

Pathria 举出"相变"问题的典型事例是:气体的凝聚,固体的熔化,液体中的多相共存和临界现象,混合物和溶液中的"相分离",铁磁现象和反铁磁现象,λ 转变(如合金中的有序-无序转变,液态 HeI-HeII 转变,正常材料-超导材料转变),诸如此类.在这第二类问题中,系统的大量微观组元之间呈现出一种强烈的"合作行为"和彼此相互作用的趋势,而这种"合作行为"以"转变温度"或"临界温度"为标志.与这种"合作现象"相关的数学模型极其难解,通常使用硬球分子模型和只考虑"最近邻"格点

之间的相互作用这两种近似方法来处理.

与"相变"问题相关的是"临界现象".撇开人类关于物质三态变化的早期观测不算,仅仅从1869年T. Andrews(1813～1885)发现"临界点"(他的演讲报告题目是"On the Continuity of the Liquid and Gaseous States of Matter"("论物质液态和气态的连续性"))、1873年van der Waals提出非理想气体状态方程以来,对"相变"和"临界现象"的实验和理论方面的研究至今已经有100多年的历史.

然而,正如"相变"本身是存在于自然界中的"突变"一样,"相变"的研究过程也经历过许多"突变"."相变"理论的研究分为3个阶段:

在1944年之前是第一阶段,这一阶段主要是各类近似方法的研究,包括1873年van der Waals用"分子运动论"讨论"气-液相变"和"临界点"问题以及两年后Maxwell用"等面积法则"对此讨论的修正,包括1907年P. Weiss提出的关于"顺磁-铁磁相变"的"分子场"理论,包括1928年Gorsky在研究"二元合金""有序-无序相变"时引入的"有序度"概念以及Bragg-Williams(W. L. Bragg,1890～1971;E. J. Williams,)在此基础之上发展起来的"长程序"概念,包括1934年Landau关于"二级相变"的统一描述及其理论.这些都属于所谓"平均场理论".

1944年L. Onsager(1903～1976)关于二维"Ising模型"精确解论文的发表,标志着"相变"理论的研究迈入了第二阶段.20世纪50年代由李政道和杨振宁提出的"李-杨定理"则揭示了"相变"问题的本质以及"相变"产生的机制.这些重要的进展彻底否定了以前的"平均场理论".

20世纪60年代发展起来的B. Widom的"标度理论"和Kadanoff(L. P. Kadanoff,1937～)的"标度变换"概念,以及20世纪70年代K. G. Wilson(1936～)动用"量子场论"中的"重整化群"手段于统计力学的做法,象征着"相变"理论和"临界现象"的研究进入了第三阶段.在这一阶段中,使得物理学家有可能从微观的角度计算"临界指数",尽管人们对它背后的物理机制还不是十分清楚.

"相变"和"临界现象"是物理学中充满挑战、难题和意外发现的领域之一.1911年发现的"超导电"现象,直到1957年才有了正确的理论解释.而20世纪30年代发现的"液氦超流效应",却在不到10年的时间内就掌握了其基本规律.但是当人们用"超流"和"超导"的经验来预测氦的另一种同位素^{3}He的"超流"性质时,却让实验物理学家一再碰壁.而当人们已经失去兴趣、不再专心致志于此事后,突然在1971年发现^{3}He具有不是一个、而是三个"超流相".van der Waals首先提出,以后被人们用不同名称、不同形式发表了多次的"相变""平均场理论",在20世纪后半叶以来却愈来愈与精密的实验相违,最后竟被证明是在4维以上的空间才正确的理论(乍一听来仿佛不可思议).近些年来,粒子物理学中的一些根本问题,例如"夸克幽禁"问题,也与"相变"问题扯上了关系.

杨振宁先生说:"在(20世纪)30年代中叶,人们对相变已经抱有极大的兴趣.兴

趣主要是由冶金学引起的，人们发现合金的比热，作为温度的函数，表现了有特点的峰状．具体地，例如人们发现 β 型-黄铜或紫铜-锌合金的比热，作为温度的函数，有非常尖锐的峰．在那时有关这个现象占支配地位的思想可以用平均场理论来描述．最有名的平均场理论是 Lawrence Bragg 和 Williams 理论……但是很快地，大家认识到平均场理论在物理学思想上很丰富，但在数学严格性上有缺陷．在那时，Joseph Mayer 是哥伦比亚的一位年轻研究者，他探索了这个问题，并发展了一套理论，这个理论后来被称为 Mayer 凝聚理论．这个理论在物理学界引起了极大的兴奋．”

有关“一级相变”和“二级相变”的区别，可参阅表 4.1.

表 4.1　“一级相变”和“二级相变”的区别

特征标志	一级相变	二级相变
潜热和体积	有变化	无变化
宏观状态和微观对称性	宏观状态有突变	宏观状态无突变，微观对称性有突变
亚稳态和两相共存	有亚稳态和两相共存	无亚稳态和两相共存
Gibbs 自由能及其导数	Gibbs 自由能连续，其一阶导数不连续	Gibbs 自由能及其一阶导数连续，二阶导数不连续

“二级相变”和“临界现象”，是同一件事的不同说法．

关于“相变”和“临界现象”，有马上庚（Shang-Keng Ma）先生的书《Modern Theory of Critical Phenomena》（Benjamin，1976）可资参考．马上庚先生的这本专著，是公认的权威之作．

4.1.2　平衡态统计力学的 3 个步骤

平衡态统计力学的 3 个步骤是：

(1) 将物质的态全部化为由粒子或“准粒子”组成的“气体”，在“系综理论”中写出这些粒子或“准粒子”的“Hamiltonian”ε．如果粒子或“准粒子”之间没有“显关联”，则此“Hamiltonian”ε 既是“系统”的又是“单个粒子”的；如果粒子或“准粒子”之间存在“显关联”，则此“Hamiltonian”ε 仅仅是“系统”的．不管是用经典力学还是量子力学，都是如此，只是在量子力学中还要考虑“Hamiltonian”ε 与“能级”之间的关系．这一步骤，通常被称为“确定物理系统的能谱”．除了少数理想系统之外，一般来说，“能谱”是很难计算的．当然这种困难的根子在经典力学或量子力学方面，而与统计本身无直接关系．

(2) 第二步是对所有的“能谱”求和，也就是计算统计力学的“配分函数”

$$Z(\beta)=\int \exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$$

其中当然还包括计算“状态数”$d\Omega(\varepsilon)=D(\varepsilon)d\varepsilon$ 或“数密度”$D(\varepsilon)$. 这第二步才算得上统计力学.

(3) 第三步是建立统计和热力学之间的联系. 与在概率论中一样，此时唯一用到的数学运算是微分. 在“正则系综”中，通常用“正则配分函数”Z 与 Helmholtz 自由能 F 之间的关系

$$F=-\frac{\ln Z}{\beta}$$

在“巨正则系综”中，通常用“巨正则配分函数”$\tilde{Z}$ 与“热力学巨势”J 之间的关系

$$J=-\frac{\ln \tilde{Z}}{\beta}$$

作为计算其他热力学量的基础. 除此之外就是熵 S 与“正则配分函数”Z 或“巨正则配分函数”$\tilde{Z}$ 之间的关系式.

4.1.3 统计力学能否描述“相变”?

考察一下平衡态统计力学的 3 个步骤很可能使人对“统计力学能否描述相变”产生严重的怀疑，这也是很自然的事. 众所周知，指数 $\exp(-\beta\varepsilon)$ 是很光滑的函数. 计算“配分函数”时对大量的状态或“能级”积分或求和，只能使函数变得更光滑. 一般而言，统计平均总是打磨原有的参差不齐，使结果变得更趋平滑. 但是，“相变”是连续性的中断，是无穷的尖峰和有限的跳跃，怎么可能作为不断光滑化的平均结果而得到呢?

诚然，3 个步骤的最后一步即微分，可以使得函数的性质“变坏”. 然而，许多物理学家认为，必须是“配分函数”或“Helmholtz 自由能”(或“热力学巨势”)先有了“毛病”，才能通过微分揭示出来. 微分是暴露奇异性的手段，而不是奇异性的来源. 这席话听起来好像很有道理.

1937 年 11 月在荷兰举办了纪念 van der Waals 诞辰 100 周年的国际学术会议. 会上爆发了关于“统计力学能否描述相变”的激烈争论. 整个上午争执不休，于是会议主席 H. A. Kramers(1894～1952)将问题交付“表决”(再次体现了“统计来自政治”). “表决”的结果仍然是“No-Yes”参半. 物理学家做事向来十分幽默.

M. Born 和 K. Fuchs 在描述这次激烈争论进而评论 Mayer 理论时说:“关于 Mayer 对凝聚现象的解释是否正确这一问题的激烈争论，主持人对这一点提出了怀疑. 因为很难理解，像 Mayer 提出的这种从气态出发的近似方法，怎么能够导致对应于凝聚现象的等温曲线上密度的不连续性呢? 处理两相平衡的一般方法是引入两相的态方程，并且导出它们的共存条件. 然而，Mayer 理论却没有做这类事情，而是按照适当的权重，处理所有可能的分子排列，好像只是单相一样. 气体分子怎么能够知道它们何时必须凝聚成液态或固态呢? Mayer 的数学方法对于弄清这一点来说

实在是太复杂了."

会上的这些反对意见貌似有理,其实不然.后来的发展说明,包括 Kramers 本人在内的一部分人当时所持有的观点是正确的:关于"相变"的信息已经包含在统计"配分函数"之内,只有在取了"热力学极限",即 $N\to\infty$、$V\to\infty$、而"$\frac{N}{V}$保持有限"的条件下,尖峰、断裂等等突变的性质才会明确地显现出来.

例如,现在回过头来看,在"相变"问题中经常出现的"双曲正切函数"$\tanh(ax)$,在 $a\to\infty$的情况下,实际上就是 O. Heaviside(1850～1925)的"阶跃函数".在"相变"问题中经常出现的"双曲正割函数"$\mathrm{sech}(ax)$,在 $a\to\infty$的情况下,实际上就是 P. A. M. Dirac(1902～1984)的 δ 函数.这种数学结构,在"非线性波动"和"非线性振动"理论中是经常出现的.类似的数学结构还有几种.因此,"相变"问题与"非线性"问题有关,是不稀奇的.那些说"微分是暴露奇异性的手段,而不是奇异性的来源"的人,实际上根本不懂"非线性"物理,其思维仍旧停留在老的"线性"物理的阶段.

反过来说,若问题的"配分函数"中含有"双曲正切函数"$\tanh(ax)$、"双曲余切函数"$\coth(ax)$或"双曲正割函数"$\mathrm{sech}(ax)$这样(或者类似的数学结构)的"项",则问题中就可能有断裂、尖峰等等突变的性质.

4.2　李政道和杨振宁的凝聚理论

4.2.1　李政道关于"Mayer 猜想"的评论

在 R. K. Pathria 的《统计力学》一书的第 1 版中,专门有一节介绍"Bose-Einstein 凝聚"的"Mayer 凝聚理论"(在《统计力学》一书的第 2 版中已删去这一节).

"Mayer 凝聚理论"是 J. E. Mayer 在 1937 年提出的.这一理论是从气相的热力学函数导出来的.在推导过程中,实际上已隐含着一个假定,即,相变对应于这些热力学函数的奇点,而液相可以通过它们的解析延拓被获得.Mayer 在推导过程中所隐含的这一假定被称为"Mayer 猜想".M. Born 和 K. Fuchs,以及 B. Kahn 和 G. E. Uhlenbeck 在 1938 年的"证明"说的是:若"Mayer 猜想"正确,则液相的等温线在越过凝聚点后仍然是"平坦"的,从而不能给出正确的液相状态方程.

相变现象是确确实实存在着的,但上述"基于"Gibbs 统计力学的"Mayer 猜想"和 BFKU"证明"却反其道而行之,这无疑是对 Gibbs 统计力学的极大挑战,无疑是 Gibbs 统计力学所遇到的极基本的危机.若所有的液体和固体的状态方程不是气相的解析延拓,则液、固、气三者之间是何关系?

李政道先生在其《统计力学》一书中(注意书中的数学符号,尤其是 z 和 y)对此

评论说：

——凝聚现象在自然界中是普遍存在的.前面讲过的 Bose-Einstein 凝聚，其热力学函数具有不连续性.

——在 Bose 凝聚理论中，当 $V\to\infty$时，气体就可用位力展开写成 $\beta P = \sum_j \frac{1}{\lambda^3}\frac{z^j}{j^{\frac{5}{2}}}$，$\rho = \sum_j \frac{1}{\lambda^3}\frac{z^j}{j^{\frac{3}{2}}}$，而 $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta}{m}}\hbar$.

——不难看出，$z = 1$ 是 $F(z)\equiv\sum_j \frac{z^j}{j^{\frac{5}{2}}}$ 的奇异点，同时也是凝聚点.这就使得 Mayer 在20世纪30年代很自然地提出一个猜想：对非理想气体，当达到平衡时，有以下方程：$(\beta P)_V = \sum_l b_l(V)y^l$，$(\rho)_V = \sum_l b_l(V)ly^l$，$z = \exp(\beta\mu)$，而 $y = \frac{z}{\lambda^3}$.

——Mayer 认为在复 y 平面内，当 $V\to\infty$，$b_l(\infty)$存在，$\beta P = \sum_l b_l(\infty)y^l \equiv F(y)$，$\rho = y\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}y}$. $F(y)$在 $y = 0$ 附近的展开是解析的，因此沿着 y 为实数>0 的轴延拓出去，碰到 $z=1$ 的奇异点，则此奇异点也是系统的凝聚点.

——这一猜想后经 M. Born，K. Fuchs 以及 B. Kahn 和 G. E. Uhlenbeck 分别做了详尽的‘证明’，认为这一猜想是正确的.遗憾的是这个猜想和‘证明’都是错误的.本章的讨论是基于以下两篇文章：Phys. Rev.，87，404(1952)；87，410(1952).

——事实上，由零点沿实轴碰到的凝聚点与奇异点无关.可能早在奇异点之前即凝聚了.

李政道先生的评论是权威的，因此介绍 R. K. Pathria 在《统计力学》一书第 1 版中的论述已经显得完全没有必要了.这种事在物理学的发展史上常常发生的.所以，对书本上所说的“不可不信，也不可全信”！

1951 年，李政道和杨振宁发表了两篇统计力学论文，首次给出了不同热力学函数的严格定义.在此基础上他们发现不同的热力学函数在有相变的情况下是不可解析延拓的.李政道和杨振宁的这一发现推翻了 Mayer-BFKU 建立的相变基本观念，标志着相变问题严格求解的新开端.李政道和杨振宁的这两篇论文，现在已成为统计力学中的经典文献.

4.2.2 李政道和杨振宁的相变理论

李政道和杨振宁的理论清晰地表述了相变发生的机制，具有启发性的意义.

1．系综的“巨配分函数”和热力学量中的连续和不连续

若系统中粒子之间的相互作用是两两相互作用，而且

$$u(r_{ij})=\begin{cases}\infty & (r_{ij}<a)\\ -\varepsilon & (a\leqslant r_{ij}\leqslant b)\\ 0 & (b\leqslant r_{ij})\end{cases} \tag{4.1}$$

式中 a 相当于硬球的直径,b 相当于相互作用的最大范围.换言之,粒子之间存在一个无穷大的“刚性斥力心”及一个“短程的吸引势”.于是,系综的“巨配分函数”是

$$\begin{aligned}\tilde{Z}(\beta,V,\mu)&=\sum_{N}\left(\frac{\mathrm{e}\cdot\exp(\beta\mu)}{Nh^3}\right)^N\int\exp\left\{-\beta\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}+\sum_{i<j}u(r_{ij})\right]\right\}\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k\\&=\sum_{N}\left(\frac{\mathrm{e}\cdot\exp(\beta\mu)}{N\lambda^3}\right)^N\cdot Z^U(\beta,V)=\sum_{N}\left(\frac{\mathrm{e}y}{N}\right)^N\cdot Z^U(\beta,V)\end{aligned} \tag{4.2}$$

式中

$$\begin{cases}Z^U(\beta,V)=\int\exp\left[-\beta\sum_{i<j}u(r_{ij})\right]\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}q_k\\ y=\dfrac{z}{\lambda^3}=\dfrac{\exp(\beta\mu)}{\lambda^3}\\ \lambda=\sqrt{\dfrac{2\pi\beta\hbar^2}{m}}\end{cases} \tag{4.3}$$

式中 $z=\exp(\beta\mu)=\exp(-\alpha)$为“易逸度”,$\lambda$ 为“热波长”.

设系统的体积为 V,则由于粒子之间存在一个无穷大的“刚性斥力心”,硬球是不可压缩的,因此必然存在一个最大的粒子数 $N_{\max}$(最大粒子数不可能是∞,即在“刚性斥力心”条件下,粒子数是有限的),$N_{\max}\leqslant\dfrac{V}{v}$($v$ 为比容),使得这些粒子均能处于体积 V 内.对 N 的求和从 0 至 $N_{\max}$进行.

由(4.2)式可以看出,正是由于(在“刚性斥力心”条件下)粒子数是有限的,故“巨配分函数”$\tilde{Z}$ 可以被展开成参量 y 的 $N_{\max}$阶(有限项)多项式:

$$\tilde{Z}(\beta,V,y)=\sum_{N=0}^{N_{\max}}\left(\frac{\mathrm{e}y}{N}\right)^N\cdot Z^U(N)=1+yV+\cdots+y^{N_{\max}}\frac{Z^U(N_{\max})}{N_{\max}!} \tag{4.4}$$

根据多项式定理,$N_{\max}$次的多项式就应当有 $N_{\max}$个根.取 $y_i\,(i=1,2,\cdots,N_{\max})$是方程

$$\tilde{Z}(\beta,V,y)=0 \tag{4.5}$$

的 $N_{\max}$个根,则由于这些根的存在使得“巨配分函数”$\tilde{Z}$(4.4)式在 y 的复平面内可以被因式分解为

$$\tilde{Z}=\prod_{i=1}^{N_{\max}}\left(1-\frac{y}{y_i}\right) \tag{4.6}$$

首先,在(4.4)中,由于系数$\left(\dfrac{\mathrm{e}}{N}\right)^N\cdot Z^U$ 恒为正,故在物理区域内若当 y 是正实

数时，则 $\widetilde{Z}$ 永远不为零，而方程(4.5)式无解，即根不会落在实轴上. 所以，对有限的 $N_{\max}$，y_i 必不可能是正实数，方程(4.5)式必不可能存在正实根. 换言之，所有的根只有两种可能：要么是负的实数，要么是虚数. 当体积 V 增大时，根的数目 $N_{\max}$ 也将增多. 当体积 $V\to\infty$ 时，根的数目 $N_{\max}\to\infty$；由于 Z^U 是 V 的函数，因而有可能出现某些根趋向于实轴的情况.

其次，关于粒子数的平均值 $\langle N\rangle$，有(注意 $y=\frac{z}{\lambda^3}=\frac{\exp(-\alpha)}{\lambda^3}$，且在等温条件下 λ 不变)

$$\langle N\rangle=-\frac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\alpha}=\frac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\ln y}=\frac{1}{\widetilde{Z}}\sum_{i=1}^{N_{\max}}y^N\frac{Z^U(N)}{N!}N \tag{4.7}$$

此外，因为 $J=-PV=-\frac{\ln\widetilde{Z}}{\beta}$，所以

$$\beta P=\frac{\ln\widetilde{Z}}{V}=\frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N_{\max}}\ln\left(1-\frac{y}{y_i}\right) \tag{4.8}$$

而关于粒子数的密度 ρ(注意此处的 ρ 不是“系综”的数密度)，就有

$$\rho=\frac{\langle N\rangle}{V}=\frac{1}{V}\frac{\partial\ln\widetilde{Z}}{\partial\ln y}=\frac{\partial(\beta P)}{\partial\ln y}=\frac{1}{V}\sum_{i=0}^{N_{\max}}\frac{1}{1-\frac{y}{y_i}}\left(-\frac{y}{y_i}\right) \tag{4.9}$$

在(4.4)式中，由于 y 是正的实数而(4.4)式的系数也都是正的实数，因而 $\widetilde{Z}$ 必然大于1. 并且根据上述(4.8)式计算结果可知，$\ln\widetilde{Z}$ 也必然是解析的. 同时，根据上述(4.9)式计算结果可知，$\rho=\frac{1}{v}$ 同样是正的实数，而且在物理区域内同样必然是解析的(因为奇异点 $y=y_i$ 不在物理区域内).

第三，同样根据上述(4.9)式的定义和计算结果可知，由于 $\langle N\rangle$ 不可逆超过 $N_{\max}$，并且 V 为有限，故 $\frac{\langle N\rangle}{V}$ 是有限并大于零的值. 换言之，在物理区域内 $\rho>0$ 并有限.

第四，有

$$\begin{aligned}\frac{\partial\rho}{\partial\ln y}&=\frac{1}{V}\frac{1}{\widetilde{Z}}\frac{\partial^2\widetilde{Z}}{\partial\ln y}-\frac{1}{V}\frac{1}{\widetilde{Z}^2}\left(\frac{\partial\widetilde{Z}}{\partial\ln y}\right)^2\\&=\frac{1}{V}\frac{1}{\widetilde{Z}}\sum y^N\frac{Z^U(N)}{N!}N^2-\frac{1}{V}\langle N\rangle^2\\&=\frac{1}{V}(\langle N^2\rangle-\langle N\rangle^2)=\frac{1}{V}\langle(N-\langle N\rangle)^2\rangle>0\end{aligned} \tag{4.10}$$

而且此式在物理区域内是有限值.

第五,由此又有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_\beta = \frac{\left(\frac{\partial(\beta P)}{\partial \ln y}\right)_\beta}{\beta\left(\frac{\partial \rho}{\partial \ln y}\right)_\beta} = \frac{\rho}{\beta\left(\frac{\partial \rho}{\partial \ln y}\right)_\beta} > 0 \tag{4.11}$$

即 P 在物理区域内是 $\rho=\frac{1}{v}$ 的解析函数,当然 P 在物理区域内也是 v 的解析函数.

于是,很清楚:① $y_i \neq$ 正实数;② 在物理区域内,βP 是 y 的实的、正的和解析的函数,同时 ρ 也是 y 的实的、正的和解析的函数;③ 在物理区域内,压强 P 是比容 $v=\frac{1}{\rho}$ 的解析函数 $P=P(v,T)$. 由此得到结论:容积有限时,与奇点无关,不会发生"相变".关于这些,尤其是后两点,均见于李政道的《统计力学》一书.

当出现实轴中有(4.5)式的根的情况时(即存在奇异点 $y=y_i$,并且它们不在物理区域内),可以证明,此时系统将出现"相变".设有一个奇异点 y_0 是在实轴上的根,则在 $y<y_0$ 区域和在 $y>y_0$ 区域(在 y 的复平面内,所谓 $y<y_0$ 或 $y>y_0$ 中的 y,实际上指的是 y 的绝对值或"模"),系统可以有完全不同的性质.例如,压强 P 在 y_0 点是可以连续的,但密度(或体积 V)或压强 P 的高阶微商在 y_0 点却可以是不连续的.

为了讨论系统中出现的"相变"或以上所说的"不连续性",可以利用"巨配分函数"与热力学公式之间的关系式来定量地说明.在体积 $V\to\infty$ 时,可求得压强和密度分别为

$$\begin{cases}\beta P = \lim\limits_{V\to\infty}\left[\frac{1}{V}\ln\tilde{Z}\right] \\ \frac{1}{v} = \lim\limits_{V\to\infty}\frac{\langle N\rangle}{V} = \lim\limits_{V\to\infty}\left[y\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{V}\ln\tilde{Z}\right)\right]\end{cases} \tag{4.12}$$

当然,一般说来,(4.12)式中的算子 $\lim\limits_{V\to\infty}$ 与 $y\frac{\partial}{\partial y}$ 是不可交换(即,不可对易)的.然而李政道和杨振宁证明了对于满足(4.1)式的特殊的二体势,算子 $\lim\limits_{V\to\infty}$ 与 $y\frac{\partial}{\partial y}$ 可以交换(对易).证明(4.12)式需要有以下两个定理.

2. 两个定理

定理一:对所有 $y>0$,极限 $\lim\limits_{V\to\infty}\left(\frac{\ln\tilde{Z}}{V}\right)=\beta P$ 存在,且此极限与体积 V 的形状无关,它是 y 的连续的单调上升的函数.

定理二:令 R 为复 y 平面中包含部分实轴的区域,且在 R 中对任何体积 V 均无方程(4.5)式的根,则在体积 $V\to\infty$ 时,在区域 R 中所有的量 $\frac{\ln\tilde{Z}(\beta,V,\mu)}{V}$ 和 $\left(y\frac{\partial}{\partial y}\right)^n\frac{\ln\tilde{Z}(\beta,V,\mu)}{V}$ $(n=1,2,\cdots,\infty)$ 都是 y 的解析函数.同时,在 R 中,算子 $\lim\limits_{V\to\infty}$

与 $y\frac{\partial}{\partial y}$对易,即

$$\lim_{V\to\infty}\left(y\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(\frac{\ln\tilde{Z}(\beta,V,\mu)}{V}\right)=\left(y\frac{\partial}{\partial y}\right)\lim_{V\to\infty}\left(\frac{\ln\tilde{Z}(\beta,V,\mu)}{V}\right)\tag{4.13}$$

定理一和定理二的证明亦可参阅李政道《统计力学》一书,不再赘述.

3. 由两个定理得到的结论

首先,应用定理一和定理二,可将(4.12)式改写成

$$\frac{1}{v}=y\frac{\partial}{\partial y}(\beta P)\tag{4.14}$$

(4.14)式说明了,对所有的复数 y,压强 P 是一个连续函数.但实际上压强 P 的微商只是在正实轴中无 $\tilde{Z}=0$ 的根的区域内(即在物理区域内)才是连续函数.因此,当在正实轴中有 $\tilde{Z}=0$ 的根(即有不在物理区域内的奇点)时,压强 P 的微商可以不连续.一般地,若$\frac{\partial P}{\partial y}$不连续,则系统出现“一级相变”;若$\frac{\partial^n P}{\partial y^n}$不连续,则此系统出现“$n$ 级相变”.

其次,整个系统的物理图像是:① 当体积 $V\to\infty$时,若在正实轴中仍不出现$\tilde{Z}=0$的根(即在物理区域内),则由定理二,压强 P 及其各级微商均连续,系统只有一个相,不出现“相变”;② 当体积 $V\to\infty$时,若在正实轴中存在一个根 $y=y_0$(即有不在物理区域内的一个奇点 y_0),并且它将实轴附近分割成两个区域 R_1 和 R_2(记住 y 是复数),而定理二分别在区域 R_1 和 R_2 中成立,则对 $y=y_0$(在复平面中,$y=y_0$ 表示一个以原点为圆心、半径为 y_0 的圆),由定理一可知压强 $P(y)$连续,但其微商可以不连续;此时该系统经历两个相,其中一个相存在于 $y<y_0$ 区域,另一个相存在于 $y>y_0$ 区域.

第三,可以证明,当 y 从$y<y_0$ 区域(物理区域)经过 $y=y_0$(奇点)到达 $y>y_0$ 区域(物理区域)时,$\frac{1}{v(y)}$是 y 的单调上升函数.为此,只要利用

$$y\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{v(y)}\right)=y\frac{\partial}{\partial y}\left[y\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\ln\tilde{Z}}{V}\right)\right]=\frac{1}{V}\langle(N-\langle N\rangle)^2\rangle\tag{4.15}$$

就可以看出$\frac{1}{v(y)}-y$ 曲线的斜率恒为正,即$\frac{1}{v(y)}$是单调上升的函数.然而$\frac{1}{v(y)}-y$ 曲线在 $y=y_0$ 处有一个间断点.此即典型的“一级相变”.

第四,同样的论证也可用以讨论“二级相变”.此时在 $y=y_0$ 点(奇点)压强$P(y)$连续,$\frac{\partial P(y)}{\partial y}$即$\frac{1}{v(y)}$也连续,但是$\frac{\partial^2 P(y)}{\partial y^2}$不连续.“二级相变”的物理图像亦与定理一和定理二一致.

4. 实例

在李政道先生的《统计力学》一书中讨论了以下实例(一个数学模型)：

$$\tilde{Z} = \frac{(1+\bar{y})^V(1-\bar{y})^V}{1-\bar{y}} \quad (V\text{ 为整数}) \tag{4.16}$$

式中的 $\bar{y} = \frac{y}{y_0}$.

因为

$$\lim_{V\to\infty}\frac{\ln\tilde{Z}}{V} = \begin{cases}\ln(1+\bar{y}) & (\bar{y}<1)\\ \ln(1+\bar{y})+\ln\bar{y} & (\bar{y}>1)\end{cases} \tag{4.17}$$

所以由 $J = -PV = -\frac{\ln\tilde{Z}}{\beta}$ 有

$$\beta P = \begin{cases}\ln(1+\bar{y}) & (\bar{y}<1)\\ \ln(1+\bar{y})+\ln\bar{y} & (\bar{y}>1)\end{cases} \tag{4.18}$$

同时

$$\frac{1}{v} = \bar{y}\frac{\partial}{\partial\bar{y}}(\beta P) = \begin{cases}\dfrac{\bar{y}}{1+\bar{y}} & (\bar{y}<1)\\[2ex] \dfrac{2\bar{y}+1}{1+\bar{y}} & (\bar{y}>1)\end{cases} \tag{4.19}$$

考虑到,由(4.18)式,在 $\bar{y}=1$ 点压强 P 是连续的;而由(4.19)式,比容 v 在 $\bar{y}=1$ 点是不连续的. 所以将(4.19)式代入(4.18)式以消去 $\bar{y}$ 后,便可以得到状态方程为

$$\beta P = \begin{cases}\ln\dfrac{V}{V-1} & (V>2)\\[2ex] \ln 2 & \left(2\geqslant V\geqslant\dfrac{2}{3}\right)\\[2ex] \ln\dfrac{V(1-V)}{(2V-1)^2} & \left(\dfrac{2}{3}>V>\dfrac{1}{2}\right)\end{cases} \tag{4.20}$$

其 P-V 曲线图是典型的一级相变曲线.

5. 讨论

(1) 李政道和杨振宁的“相变理论”中最重要的观念和提示是：

首先,通过状态方程也可揭示出“相变”.

其次,“相变”的存在并不与系统的 Hamiltonian 及统计力学的一般公式相矛盾.

第三,“相变”的发生,与在体积 $V\to\infty$ 的极限条件下,“巨配分函数”$\tilde{Z}$ 在 y 平面正实轴上的零点(奇点),或“热力学巨势”$J\left(J=-\frac{\ln\tilde{Z}}{\beta}\right)$在 y 平面正实轴上的极点相联系.

第四,“相变”的性质决定于压强 $P(y)$在零点 $y=y_0$(奇点)处的解析性.

(2) 李政道的实例(4.16)式仅仅是一个为了说明问题的数学模型.在真实的统计力学中不太可能有如此的"巨配分函数"(这种以体积 V 为指数的"巨配分函数"很少见).但重要的是其启发性的意义:为了研究"相变",物理学家可以反向设计使热力学量具有"尖峰、断裂等等突变的性质"的"巨配分函数",然后进行模拟真实的物理问题,并且在不断的修正过程中优化这些"巨配分函数".

R. K. Pathria 认为:李政道和杨振宁的"相变理论""确实是非常普遍的理论","令人满意的是,基于这一理论所得到的物理结论与基于别的非相关的方法所得到的物理结论结果是完全一致的."

4.3 Ising 模 型

4.3.1 Ising 模型的物理学史

所谓"Ising 模型",是一种模拟"铁磁物质"在"Curie 点"("Curie 点"就是"铁磁体"的"临界点";"临界点"改名为"Curie 点"的坏处是使人忘记了"铁磁相变"与"气液相变"之间的深刻类比)附近随温度变化而产生的一种现象的模型.

铁(Fe)、镍(Ni)等"铁磁物质"在低于某一"临界温度"(即"Curie 点")时,会"自发磁化".换言之,在没有外加磁场的情况下,它们的原子"自旋"会部分地"自发极化",从而在外部呈现一个磁场.当温度升高到"Curie 点"后,原子"自旋"的"自发极化"现象突然消失得无影无踪,外部产生的磁场也随之消失得无影无踪."铁磁体"经历了"铁磁-非铁磁相变"(从有序到无序相变),最后变成了普通的"顺磁物质".而当温度从上下两边趋近"Curie 点"时,物质的磁化强度的自然对数将趋向无穷大.

"Ising 模型"就是模拟这种现象的最原始的物理模型,它不仅包含了"铁磁体"微观结构的最基本的特点,而且还可以被用于模拟"二元合金"的"有序-无序相变"、"格气"、"气-液相变"等一系列问题.

为了解释"铁磁相变",德国物理学教授 W. Lenz 于 1920 年在《物理学杂志》(Z. Physik,1920,21,613)上提出了一个简单的模型.后来,他将这一模型交给其学生 E. Ising(1900~1998)去做博士论文. Ising 的博士论文 1925 年也发表在《物理学杂志》(Z. Physik,1925,31,253)上.这些故事发生在物理学家理解"热力学极限"的意义之前.

E. Ising 文章发表初期,被引用率极小,其中最重要的引用可能是在 W. Heisenberg 1928 年一篇论文的引言中;因为一维"Ising 经典模型"中没有相变,Heisenberg 由此作为引入量子模型的依据. Heisenberg 模型所引发的统计模型和可

积系统的研究,至今方兴未艾、硕果累累.

许多统计力学模型的做法,都是完全回避“统计力学3个步骤”中的第一步即“确定物理系统的能谱”这一步,而将重点放在第二步即“计算统计力学的配分函数”上.原因是“确定物理系统的能谱”实在不易,很难找到一种真实同时又很简单的物理事例,因此只好采取“反推”的方法.4.2节“李政道和杨振宁的凝聚理论”就是这么干的.而“Ising模型”倒是完成了“确定物理系统的能谱”这一步,因此意义重大.

现在已经知道,“Ising模型”的理论意义和实际意义,远远超出了它的提出者当年的认识.它可以相当好地描述或模拟各向异性很强的磁性晶体(如反铁磁体“镝铝石榴石”).它是一大类“相变现象”的代表,而且还有助于理解“量子场论”中的一些根本问题.

模型虽然简单,但是求解却极其困难.E. Ising本人在1925年证明,自由度数$d=1$时它没有“相变”.当然,他还列举了一些似是而非的论据,错误地断言在$d\geqslant 2$时也没有“相变”.换言之,“Ising模型”当时被E. Ising本人否定了.

事隔11年,英国物理学家R. E. Peierls(Proc. Camb. Phil. Soc.,1936,32,471;477)从物理学角度考虑指出,“Ising模型”在$d=2$时应当有“相变”.Peierls的想法,目前已经发展成为统计模型理论中的一个专门的分支,即不去正面求解这些艰难的模型,而是去严格地求证“相变”存在不存在的定理.

1941年,H. A. Kramers和G. H. Wannier(Phys. Rev.,1941,60,252;263)从“对称性”考虑出发,严格算出$d=2$的“正方晶格”上Ising模型的“相变点”是

$$\eta_c = \tanh\left(\frac{J}{k_B T_c}\right) = \sqrt{2} - 1 = 0.4142\cdots \tag{4.21}$$

1944年L. Onsager(1903～1976)(Phys. Rev.,1944,65,117)发表了“二维Ising模型”的精确解.他计算了“各向异性”(即平行方向与垂直方向的相互作用强度$J_{/\!/}\neq J_{\perp}$)的长方格子.李政道先生说:“他是在Kramers和Wannier工作的基础上做出的.”Onsager的解法中使用了复杂而精巧的数学技法,具有重要的物理学史意义.杨振宁先生称之为“一件令人拍案叫绝的杰作”.由Onsager的解法现在已经发展出多种更为简捷的推导方法.有一篇论文的题目就叫做“Ising模型的第399种解法”.

杨振宁先生回忆说:“我在中国昆明的时候,从硕士论文导师王竹溪先生口中第一次听到Onsager整个名字.20世纪30年代,王先生在英国剑桥跟R. H. Fowler学习有序-无序跃迁.1944～1945年的一天他告诉我,Onsager已经找到了二维空间Ising模型的严格解.王先生是一位安静、保守的人,那天他却显得非常兴奋.半个世纪后的今天,我仍然能够记得他告诉我Onsager的论文时那种仰慕与兴奋的口气.后来我找了那篇论文来细读,可是始终不明白Onsager的方法.他似乎总是喜欢计算对易式,而从不解释为什么要这样做……可是偶然地在1949年11月里的一天,通过与Luttinger(J. M. Luttinger)的谈话,我得知一个新的Onsager-Kaufman方法极

大地简化了 Onsager 的论文……就这样,我终于明白了 Onsager 的方法.”

杨振宁先生说:“一个努力是去学懂 Lars Onsager 1944 年的文章.这篇文章漂亮地、出人意料地解决了二维 Ising 模型.这篇文章很难读懂,因为文章中没有叙述求解的战略思想,它仅仅详细地叙述了一步步的步骤,读这篇文章,我感到被牵着鼻子转圈,直到解突然掉出来.这是一个使人沮丧的经历.然而回想起来,这个努力没有白费,完全没有白费……一位同我一样的博士后研究员,向我叙述了 Bruria Kaufman 的文章.这篇文章极大程度地简化了 Onsager 方法的代数,对整个思想给出了一个清晰的简单的战略方针.由于我对 Onsager 的文章很熟悉,很快地领会了这个新观点.到达研究所后,我导出了基本的步骤,并且非常高兴完全理解了 Onsager 方法.”

杨振宁先生还说过,他关于 Onsager 方法的计算是他“一生中最漫长的一个计算”,“好几次我差不多要洗手不干了,但每一次总有些什么东西把我拉回来”,“经过大约 6 个月的断断续续,终于,所有的片段突然融合在一起,产生了奇迹般的各项相消的情形.我眼睁睁地盯着出奇的简单的最后结果.”

杨振宁先生又说:“我也一直不明白为什么 Onsager 在 1944 年的论文里做了那么多 commutator 的计算.最后于 1965 年 3 月在肯塔基州的 Lexington 机场从 Onsager 自己的口中才得知其秘密:通过对角化 $2\times\infty$,$3\times\infty$,$4\times\infty$,$5\times\infty$,$6\times\infty$晶格的转移矩阵的经验,他看清楚了转移矩阵隐藏着一个乘积结构.那些 commutator 计算就是为了寻找此乘积.”那天 Onsager 的情绪很好,打开了话匣子.Onsager 说,他离开欧洲到美国之际,听说有人把两根一维链连成一架梯子,还可以精确求解.于是试着把 3 根、4 根、5 根一维链横着连起来,计算出配分函数.一直算到 7 根,就悟出一般算法,遂写成了文章.

“Onsager 解”的最大特点是“比热”奇异性表现为无穷的“对数尖峰”,而不是“平均场理论”给出的有限“跳跃”.20 世纪 70 年代以来,对于吸附在固体表面上的单原子层的“有序无序相变”作过一些精细的测量,其“比热”奇异性与 Ising 模型的计算结果经历了“符合——不符合——符合”的戏剧性过程.

严格的“Onsager 解”发表之后,刚从二次大战时期的应用研究转回到基本问题的理论物理学家花了好几年的时间来消化他的精神和技巧.可能由于人们的平均智力水平不相上下的缘故,1950 年在不同的杂志上同时出现了至少 6 篇论文,推广 Onsager 的解法来严格求解平面的三角或六角格子.结果多少有点令人失望:“比热”奇异性都是对数型的发散,晶格对称对于“临界行为”似乎没有多大影响.后来人们才逐渐明白,这正是“普适性”的表现之一.

“二维 Ising 模型”的精确解是统计力学的重大成就.它表明应用统计力学的原则和方法可以用来解释“相变”.同时,由于“二维 Ising 模型”的精确解可以被用于描述“相变”,“平均场理论”和“Bragg-Williams 近似”因而被基本否定.

L. Onsager 本人很早就知道，他的方法解决不了“三维 Ising 模型”.许多人对求解“三维 Ising 模型”倾注了巨大的热情、作了各种各样的尝试，几度有人曾宣称得到了结果，然而最后都被证明是错误的.年轻的 Luttinger 曾写信给 Onsager，想用他的方法求解三维问题，以作为博士论文. Onsager 回信说：“用我的方法解决三维 Ising 模型的可能性等于零.”1950 年代初，在一次国际会议上有人写出了三维问题的“解”. Eliott 立即从座位上跳起来说，那不可能是对的.同一时期有流言盛传，说一位年轻的英国人 John Maddox 解决了三维问题.直到 Onsager 专程去了一趟英国，传言才销声匿迹.(那位 Maddox 在失望之余，放弃物理，改做科学记者，最终成功地担任了许多年《自然》杂志的主编.)1978 年曾经传闻，理论物理尖子之一，前苏联的 Polyakov 解决了三维问题，但不久就烟消云散了(Polyakov 后来转去改做“量子引力”).至今三维 Ising 模型仍是一块啃不动的“硬骨头”.中国学者郝柏林说：“然而半个多世纪以来一直未能严格计算出更为实际的三维 Ising 模型，甚至连解决途径也不清楚.”也许，先要解决四维空间中的 Ising 模型，再降回到三维空间中来.或许有这种可能吧？这一留了 60 多年的悬念，仍然是一个饶有兴味的数学难题.

关于“二维 Ising 模型”的其他严格结果，其曲折发展历史至今尚未完全结束.对“临界现象”的研究就是这种发展趋势之一.

1949 年在一次国际学术会议的讨论中，L. Onsager 在黑板上随手写下了“平均磁化强度”与温度之间的关系，从中看出“临界指数”$\beta=\frac{1}{8}$，它不同于“平均场理论”的 $\beta=\frac{1}{2}$. Onsager 是怎样得到这一结果的，将永远是一个不解之谜，因为直到 1976 年逝世他都没有发表自己的计算过程.现在已知的第一个详尽的推导，是杨振宁先生在 1952 年发表的.所以，通常都承认 $\beta=\frac{1}{8}$ 是杨振宁先生的贡献.

1967 年吴大峻(1933～　)等人又求得决定“磁化率”发散的“临界指数”$\gamma=\frac{7}{4}$(在“平均场理论”中 $\gamma=1$).20 世纪 70 年代以来，吴大峻及其合作者们，严格地算出了一批“关联函数”的解析表达式，发现它们满足某些“非线性微分方程”.

统计模型的严格解与“非线性微分方程”之间的微妙关系正在被从各种不同的角度揭示出来(“对数尖峰”的数学形式就是某些“非线性微分方程”的精确解).目前人们有关这方面的知识仅仅是“冰山一角”.

4.3.2 Ising 模型的配分函数

1. Ising 模型的能谱

第一步，计算 Ising 模型的能谱.

按照 Lenz-Ising 模型，若晶格的每个格点 i 上有一个自旋 σ_i，则它可以被取为

上($\sigma_i = +1$)下($\sigma_i = -1$)两种状态.一个具体的微观状态,系指,在每个格点上自旋σ_i取± 1,即

$$\sigma = \{\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N\} \tag{4.22}$$

因为N个格点上每个自旋σ_i都可以取2种状态,所以就有2^N种状态.

现在作近似处理:只考虑最相邻格点之间的相互作用.这有点类似于在处理"非理想气体"时只考虑粒子之间的"两两相互作用"那样.

为了解释"铁磁性",应当认为两个相邻的自旋在平行时能量最低,令其等于$-J$(对应于反铁磁体).而自旋在反平行时能量最高,令其等于$+J$(对应于铁磁体).正数J是自旋之间的(与交换积分成正比的)"相互作用强度".如果再考虑外磁场的"Zeeman能"(P. Zeeman,1865~1943),则能谱问题就算完全解决了.

对于晶格上任何一种具体的自旋σ的分配方式,其能量(Pathria说:"为了研究Ising模型的统计力学性质,我们可以忽略与点阵座相联系的原子的动能,因为相变现象本质上是原子之间的相互作用能的结果.在相互作用能中,我们又可以仅考虑最近邻格点的贡献,希望其余的贡献并不影响定性的结果.")就是

$$U(\sigma_i) = -J\sum_{(ij)}\sigma_i\sigma_j - \mu B\sum_{i=1}^{N}\sigma_i \tag{4.23}$$

式中(ij)表示对所有的最近邻求和,B为外磁场,μ为与自旋相对应的磁矩.在有些文献中,将(4.23)式写成$U(\sigma_i) = -\dfrac{J}{2}\sum\limits_{(ij)}\sigma_i\sigma_j - \dfrac{1}{2}|g|\mu_B B\sum\limits_{i=1}^{N}\sigma_i$,实际上并无原则性差别.

上述(4.23)式的形式,使人们很容易联想起$U(\sigma_i)$的Taylor展开或MacLaurin展开(C. MacLaurin,1698~1746)的前两项.实际上,在R. J. Baxter(杨振宁先生认为R. J. Baxter是继L. Onsager之后第二个"认真解统计力学模型的人")的《Exactly Solved Models in Statistical Mechanics》(Academic Press,1982)一书中已经提到了所谓"三自旋模型",其"相互作用势能"是

$$U = -J\sum_{(ijk)}\sigma_i\sigma_j\sigma_k \tag{4.24}$$

它可以被理解为Taylor展开或MacLaurin展开的第三项.

从以上的计算结果,尤其是二维Ising模型的计算结果,可以分析得出,"相互作用势能"的主要部分,也就是在研究"相变理论"中最值得重视的部分,或在计算过程中最有可能引发出困难的部分,不是(4.23)式等号右边的"线性项"(第二项),而是等号右边的"非线性项"(第一项).当然,(4.24)式比(4.23)式等号右边的"非线性项"(第一项)更难处理,然而其重要性却比不上后者(因为两个相邻格点的自旋之间的相互作用在数量级上较强).

2. Ising模型的配分函数

第二步,计算Ising模型的配分函数.

将 2^N 种状态的贡献进行相加，就得到系综统计的“配分函数”

$$Z^U = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp[-\beta U(\sigma)] \tag{4.25}$$

即

$$Z^U = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\Big[-\beta\Big(-J\sum_{(ij)}\sigma_i\sigma_j - \mu B\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\Big)\Big] \tag{4.26}$$

然而，(4.26)式仅仅是 Ising 模型配分函数的“隐形式”，因为 Ising 模型还应有符合物理内涵的“边界条件”. 根据符合物理内涵的“边界条件”，将“配分函数” Z^U 写成“显形式”以便求得热力学量，被称为“Ising 模型的精确解”.

3. 一维 Ising 模型的精确解

关于一维 Ising 模型的精确解，1941 年 H. A. Kramers 和 G. H. Wannier 的解法以及 1953 年 G. F. Newell 和 E. W. Montrolld(Rev. Mod. Phys., 1953, 25, 353)的解法可能是最简单的. 下面介绍的内容可在 R. J. Baxter 的《Exactly Solved Models in Statistical Mechanics》一书中找到.

将一维晶格想象为一个封闭的“环”，由于每一个自旋只有两个近邻，因而其周期性边界条件为

$$\sigma_{N+1} = \sigma_1 \tag{4.27}$$

因为将在 $N\to\infty$ 极限条件下讨论热力学性质，而边界效应对热力学问题没有影响，所以这种选择不会影响其最后结果.

由(4.27)式，可将(4.23)式写成对称的形式，即

$$\begin{aligned} U(\sigma_i) &= -J\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1} - \mu B\sum_{i=1}^{N}\sigma_i \\ &= -J\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1} - \frac{1}{2}\mu B\sum_{i=1}^{N}(\sigma_i + \sigma_{i+1}) \end{aligned} \tag{4.28}$$

而相应的“配分函数”(4.26)式则成为

$$\begin{aligned} Z^U(\beta, B) &= \sum_{\sigma_1=\pm 1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\Big\{\beta\sum_{i=1}^{N}\Big[J\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{1}{2}\mu B(\sigma_i + \sigma_{i+1})\Big]\Big\} \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm 1}\prod_{i=1}^{N} \exp\Big\{\beta\Big[J\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{1}{2}\mu B(\sigma_i + \sigma_{i+1})\Big]\Big\} \end{aligned} \tag{4.29}$$

引入矩阵 a(在求解 Ising 模型时，应用矩阵法是最为简单的和最为直观的)，其矩阵元被定义为

$$\langle\sigma_i \mid a \mid \sigma_{i+1}\rangle = \exp\Big\{\beta\Big[J\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{1}{2}\mu B(\sigma_i + \sigma_{i+1})\Big]\Big\} \tag{4.30}$$

因为 $\sigma_i = \pm 1, \sigma_{i+1} = \pm 1$ 都是两个态，所以 a 是 2×2 矩阵：

$$a = \begin{pmatrix} \langle\sigma_i = +1 \mid a \mid \sigma_{i+1} = +1\rangle & \langle\sigma_i = +1 \mid a \mid \sigma_{i+1} = -1\rangle \\ \langle\sigma_i = -1 \mid a \mid \sigma_{i+1} = +1\rangle & \langle\sigma_i = -1 \mid a \mid \sigma_{i+1} = -1\rangle \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \exp[\beta(J+\mu B)] & \exp[-\beta J] \\ \exp[-\beta J] & \exp[\beta(J-\mu B)] \end{pmatrix} \tag{4.31}$$

于是“配分函数”(4.29)式被改写为

$$Z^U(\beta,B) = \sum_{\sigma_1=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}\langle\sigma_1 \mid a \mid \sigma_2\rangle\langle\sigma_2 \mid a \mid \sigma_3\rangle\cdots\langle\sigma_{N-1} \mid a \mid \sigma_N\rangle\langle\sigma_N \mid a \mid \sigma_1\rangle$$

$$= \sum_{\sigma_1=\pm1}\langle\sigma_1 \mid a^N \mid \sigma_1\rangle = \mathrm{Tr}(a^N) \tag{4.32}$$

式中 Tr 表示矩阵的迹.

将矩阵 a 对角化,令

$$a = \begin{pmatrix} \exp[\beta(J+\mu B)] & \exp[-\beta J] \\ \exp[-\beta J] & \exp[\beta(J-\mu B)] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} \tag{4.33}$$

则由“久期方程”

$$\begin{vmatrix} \exp[\beta(J+\mu B)]-\lambda & \exp[-\beta J] \\ \exp[-\beta J] & \exp[\beta(J-\mu B)]-\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{4.34}$$

或

$$\lambda^2 - 2\lambda\cosh(\beta\mu B)\exp(\beta J) + 2\sinh(2\beta J) = 0 \tag{4.35}$$

可得矩阵 a 的“本征值”为

$$\lambda_\pm = \frac{1}{2}\left[2\exp(\beta J)\cosh(\beta\mu B) \pm \sqrt{4\exp(2\beta J)\cosh^2(\beta\mu B) - 8\sinh(2\beta J)}\right]$$

$$= \exp(\beta J)\left[\cosh(\beta\mu B) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta\mu B) - 2\exp(-2\beta J)\sinh(2\beta J)}\right] \tag{4.36}$$

其中 $\lambda_+ > \lambda_-$.

将(4.33)式 $a = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix}$ 和(4.36)式代入(4.32)式,得到“配分函数”的“显形式”为

$$Z^U(\beta,B) = \mathrm{Tr}(a^N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N\left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+}\right)^N\right] \tag{4.37}$$

从而

$$\lim_{N\to\infty}\frac{\ln Z^U(\beta,B)}{N} \doteq \ln\lambda_+$$

$$= \beta J + \ln\left[\cosh(\beta\mu B) + \sqrt{\cosh^2(\beta\mu B) - 2\exp(-2\beta J)\sinh(2\beta J)}\right] \tag{4.38}$$

4. 一维 Ising 模型的 Helmholtz 自由能和总磁化强度

第三步,计算一维 Ising 模型的热力学量.

一维 Ising 模型的 Helmholtz 自由能和总磁化强度可以从(4.38)式得到:

$$\frac{F(\beta,B)}{N} = -\frac{1}{\beta}\frac{\ln Z^U(\beta,B)}{N}$$

$$= -J - \frac{1}{\beta}\ln\left[\cosh(\beta\mu B) + \sqrt{\cosh^2(\beta\mu B) - 2\exp(-2\beta J)\sinh(2\beta J)}\right] \tag{4.39}$$

$$\frac{M(\beta,B)}{N} = -\frac{1}{N}\left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial B}\right)_\beta = \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\sqrt{\exp(-4\beta J)+\sinh^2(\beta\mu B)}} \tag{4.40}$$

由(4.40)式可以看出，对任何的 $T>0$，总有

$$\frac{1}{N}M(T,0) = 0 \quad (\text{对任何的 } T>0)$$

亦即“一维 Ising 模型”不存在自发磁化，不会出现铁磁性，也会不出现由铁磁性到顺磁性的“相变”.

就物理问题而言，任何温度下自旋的平均取向由两种对抗的因素相互竞争来决定，即能量倾向于取极小而熵倾向于取极大(使 Helmholtz 自由能取极小). 对于“一维 Ising 模型”，由于近邻数低，使自旋排在相同方向的倾向不足于抗衡使熵取极大的倾向，结果便是在任何有限温度的条件下都不能形成自发磁化的铁磁态. 这就是对“一维 Ising 模型”不存在自发磁化的物理学解释.

5. 二维 Ising 模型精确解的主要结果

“二维 Ising 模型”精确解的计算相当冗长和复杂，在 4.4 节中将作全面介绍. 在黄克逊(Kerson Huang)的《Statistical Mechanics》(2nd ed., John Wiley & Sons, 1987)和李政道的《统计力学》一书中也有详细的推导过程(形式上与本书稍有差别)，可参阅. 更详细的介绍在 B. M. McCoy 和 Tai Tsun Wu(吴大峻)的《The Two-Dimensional Ising Model》(Harvard University Press, 1973)一书中有.

杨振宁先生在谈到“二维 Ising 模型”的精确解时说：“Onsager 对二维 Ising 模型的美妙解，在数学上是很卓越的. 然而在 40 年代和 50 年代中，Onsager 解被看作是不具有实际物理内容的数学探奇. 在那些日子里，人们谈论着‘感染 Ising 病’. 到 60 年代，这种感觉消失了，当时已较清楚，液气相变的格点气体描述的确抓住了奇异性的许多本质特征.”

设二维平面上的正方格子点阵，由 n 行 m 列组成，共有 $N=n\times m$ 个格点. 每个格点上有一个自旋 $\sigma_i^{(k)}$ $(i=1,2,\cdots,m; k=1,2,\cdots,n)$.

相当于(4.27)式的周期性边界条件为

$$\begin{cases}\sigma_i^{(n+1)} = \sigma_i^{(1)} \\ \sigma_{m+1}^{(k)} = \sigma_1^{(k)}\end{cases} \tag{4.41}$$

而相当于(4.28)式的相互作用势能对每个 k 是

$$u(\sigma_i^{(k)}) = -J\sum_{i=1}^{m}\sigma_i^{(k)}\sigma_{i+1}^{(k)} - B\sum_{i=1}^{m}\sigma_i^{(k)} \quad (k=1,2,\cdots,n) \tag{4.42}$$

相互作用势能对整个格子则是

$$U(\tilde{\sigma}^{(1)},\tilde{\sigma}^{(2)},\cdots,\tilde{\sigma}^{(n)}) = \sum_{k=1}^{n}\left[u(\tilde{\sigma}^{(k)},\tilde{\sigma}^{(k+1)}) + u(\tilde{\sigma}^{(k)})\right] \tag{4.43}$$

从而相当于(4.29)式的“配分函数”变成

$$Z^U(\beta,B)=\sum_{\tilde{\sigma}^{(1)}}\cdots\sum_{\tilde{\sigma}^{(n)}}\exp\left\{-\beta\sum_{k=1}^{n}\left[u(\tilde{\sigma}^{(k)},\tilde{\sigma}^{(k+1)})+u(\tilde{\sigma}^{(k)})\right]\right\} \tag{4.44}$$

经过冗长和复杂的计算（见4.4节），二维 Ising 模型在正方形晶格、零磁场条件下，每个自旋的 Helmholtz 自由能是

$$\begin{aligned}\frac{F(\beta,0)}{N}&=-\frac{1}{N}\frac{\ln Z^U(\beta,0)}{\beta}\\&\doteq-\frac{1}{\beta}\left[\frac{1}{2}\ln(2\sinh(2\beta J))+\frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi}\gamma(\omega)\mathrm{d}\omega\right]\end{aligned} \tag{4.45}$$

式中

$$\begin{cases}\cosh\gamma(\omega)=\cosh(2\varphi)\cosh(2\theta)-\cos\omega\sinh(2\varphi)\sinh(2\theta)\\ \varphi=\beta J\\ \theta=\tanh^{-1}(\exp(-2\beta J))\end{cases} \tag{4.46}$$

利用公式 $E(\beta,0)=\frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F)$，可求得系统一个自旋的内能为

$$\frac{E(\beta,0)}{N}=-J\coth(2\beta J)\left[1+\frac{2}{\pi}\kappa'\mathrm{K}_1(\kappa)\right] \tag{4.47}$$

式中 $\mathrm{K}_1(\kappa)$ 是第一类椭圆积分：

$$\mathrm{K}_1(\kappa)=\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\sqrt{1-\kappa^2\sin^2\varphi}} \tag{4.48}$$

而

$$\begin{cases}\kappa=\dfrac{2\sinh(2\beta J)}{\cosh^2(2\beta J)}=\dfrac{4\eta(1-\eta^2)}{(1+\eta^2)^2}\\ \eta=\exp(-2\beta J)\\ \kappa'=2\tanh^2(2\beta J)-1\end{cases} \tag{4.49}$$

“临界点”温度 T_c 则由下式确定：

$$k_{\mathrm{B}}T_c=2.269J \tag{4.50}$$

于是，“等场热容量”$C_B(\beta,0)$在“临界点”有“对数发散的奇异性”：

$$\frac{1}{Nk_{\mathrm{B}}}C_B(\beta,0)\doteq-0.4945\ln\left|1-\frac{T}{T_{\mathrm{c}}}\right|+\text{const.} \tag{4.51}$$

若要计算“自发磁化”对温度的依赖关系，必须计算 $B\neq0$ 时的 Helmholtz 自由能.这一计算太过复杂，至今无人能够求出.对此，Onsager 仅给出了逻辑上的结果，缺少推导.杨振宁先生引入了一个弱磁场 B，最后让 $B\to0$，求得

$$\frac{M(\beta,0)}{N\mu_B}=\begin{cases}0 & (T\geqslant T_c)\\ \left[1-\dfrac{1}{\sinh^4(2\beta J)}\right]^{\frac{1}{8}} & (T\leqslant T_c)\end{cases} \tag{4.52}$$

在 $T\to 0$ 和 $T\to T_c-0$ 时，上述(4.52)式的渐近行为分别是

$$\frac{M(\beta,0)}{N\mu_B}\doteq\begin{cases}1-2\exp(-8\beta J) & (T\to 0)\\ 1.2224\left(1-\dfrac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{8}} & (T\to T_c-0)\end{cases}\tag{4.53}$$

注意，在 $T\to T_c-0$ 端，精确解比近似解有更陡的温度变化.

结论是："二维 Ising 模型"存在自发磁化.

6. Ising 模型的"平均场理论"近似

"平均场理论"主要观点是，在有相互作用系统中的粒子所受到的其他粒子的作用力，可以近似地用一个平均力场来表示. 这种平均力场被称为"分子场"或"平均场".

在这一近似下，系统 Hamiltonian 中的相互作用项被约化为每个粒子在平均场中所附加的能量项，于是，原本是相互作用的问题就转换成了无相互作用的问题.

从数学上讲，"平均场理论"实际上是将(4.23)式中等号右边的"非线性"相互作用进行"线性化"处理. 其结果就是将由"非线性"相互作用引起的"尖峰"或"不连续性"全部抹平了. 显而易见，这种处理方式是得不到正确的结果的.

对老一辈物理学家来说，在处理有相互作用系统时，"分子场近似"是一个十分有用而又简单的方法，当然，他们那时候还顾不上严格性和精确性. 以下用物质的铁磁性为例来说明此方法.

若(4.23)式 $U(\sigma_i)=-J\sum\limits_{(ij)}\sigma_i\sigma_j-\mu B\sum\limits_{i=1}^{N}\sigma_i$ 中等号右边第一项可以被写成

$$-J\sum_{(ij)}\sigma_i\sigma_j=-2J\sigma_i\sum_{j=1}^{R}\sigma_j\tag{4.54}$$

式中 R 是最近邻原子数. 此处，只考虑与原子 i 最近邻的原子. 如果上述(4.54)式对应于一个有效"内部磁场"

$$2J\sum_{j=1}^{R}\sigma_j=g\mu_B B^{(e)}\tag{4.55}$$

则此有效"内部磁场"是一个"涨落场"，它可以近似地用一个"平均场"来代替

$$B^{(e)}=\frac{2J}{g\mu_B}\sum_{j=1}^{R}\sigma_j=\frac{2RJ}{g\mu_B}\langle\sigma_j\rangle\tag{4.56}$$

注意到 $ng\mu_B\langle\sigma_j\rangle$ 就是原子磁矩 M，因此(4.56)式可被表示为

$$\begin{cases}B^{(e)}=\gamma M\\ \gamma=\dfrac{2RJ}{ng^2\mu_B^2}\end{cases}\tag{4.57}$$

式中 M 又被称为物体的"磁化强度"；n 为单位体积原子数，γ 为"分子场常数"或"Weiss 常数". 这一"平均场"被叫做"分子场"，又被称为"Weiss 场"，它最先是由 P. Weiss 于 1907 年引入的.

由于内部有这么一个"分子场"$B^{(e)}$,因而处在外场 B 中的铁磁体实际感受的总场应该是

$$B^T = B + B^{(e)} \tag{4.58}$$

进而代替(3.89)式,原子磁矩在磁场中的势能为

$$U = -|g|\mu_B m_j (B + \gamma M) \tag{4.59}$$

类似于(3.99)式,可得铁磁体的磁化强度为

$$M = n|g|\mu_B j B_j(x) \tag{4.60}$$

式中

$$x = \beta|g|\mu_B j(B + \gamma M) = \beta|g|\mu_B jB + \frac{2\beta jRJ}{n|g|\mu_B}M \tag{4.61}$$

讨论:无外场时,铁磁体存在的"永久磁化"现象(也算一种"自发磁化"现象).为此将 $B=0$ 代入(4.60)式和(4.61)式,得

$$\begin{cases} \dfrac{M}{M_0} = B_j(x) \\ \dfrac{M}{M_0} = \dfrac{x}{2\beta j^2 RJ} \end{cases} \tag{4.62}$$

式中 $M_0 = n|g|\mu_B j$.

图 4.1 标绘了代表(4.62)式所给出的$\dfrac{M}{M_0}$与 x 的函数关系曲线.

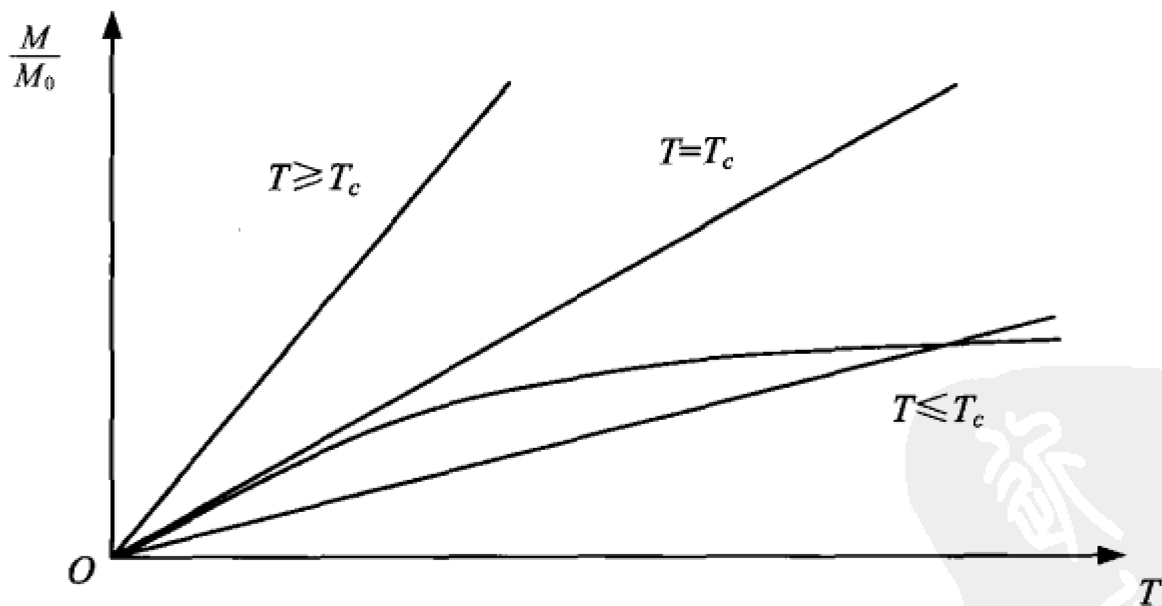


图 4.1 铁磁体的永久磁化

(1) 直线与曲线之间总有一个平庸的交点,即原点,此时,$x=0$,$M=0$.

(2) 但当直线斜率较小时,相应的温度 T 较低,直线与曲线存在另一个非平庸的交点,此时,$x\neq0$,$M\neq0$,即有永久磁化现象.

(3) 而当直线斜率较大时,相应的温度 T 较高,直线与曲线不存在其他交点,此时无永久磁化现象发生.

(4) 永久磁化现象出现的“临界温度”，亦即“Curie 温度”T_c，满足直线和曲线相切于原点这一条件，因而有

$$\left.\frac{\mathrm{d}B_j(x)}{\mathrm{d}x}\right|_{x=0}=\frac{1}{2\beta j^2 RJ} \tag{4.63}$$

注意到 $x\ll 1$ 时

$$B_j(x)=\frac{j+1}{j}\frac{x}{3} \tag{4.64}$$

由此得

$$\left.\frac{\mathrm{d}B_j(x)}{\mathrm{d}x}\right|_{x=0}=\frac{j+1}{3j} \tag{4.65}$$

所以

$$T_c=\frac{2RJ}{3k_{\mathrm{B}}}j(j+1) \tag{4.66}$$

7. Ising 模型的 Bragg-Williams 近似

“Bragg-Williams 近似”认为，形如(4.54)式的相互作用势能的自旋耦合显然与自旋取向有关. 即使在粒子数给定的情况下，由于粒子自旋取向的各种可能性，系统的相互作用势能的取值显然是相当不确定的.

“Bragg-Williams 近似”又认为，作为统计上的考虑，可以近似给出这些可能性的几率，以便确定相互作用势能并进一步写出系统的 Helmholtz 自由能. “Bragg-Williams 近似”实际上根本没有认认真真、仔仔细细去求解“Ising 模型”，而是将粒子自旋取向作了统计平均，因而就严格性和精确性来说同“平均场理论”一样比较差.

在“Bragg-Williams 近似”中，为简单计，将(4.54)式写成

$$-\frac{J}{2}\sum_{(ij)}\sigma_i\sigma_j \tag{4.67}$$

式中 $\sum\limits_{(ij)}$ 表示对系统中所有最近邻的各对自旋求和. 后面的计算，实际上与(4.67)式的形式没有多大关系.

设系统含有 N 个自旋，则

$$N_{\uparrow}+N_{\downarrow}=N \tag{4.68}$$

式中 $N_{\uparrow}$ 表示自旋向上的数目，$N_{\downarrow}$ 表示自旋向下的数目.

根据例 2.39，因为系综的配分函数是

$$Z=\left[\frac{\mathrm{e}V}{N}\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N=\left(\frac{\mathrm{e}V}{N\lambda^3}\right)^N \tag{4.69}$$

而熵与配分函数之间的关系是

$$S=k_{\mathrm{B}}\left(\ln Z-\beta\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right) \tag{4.70}$$

所以,由

$$\begin{cases} Z(N,\beta)=Z(N_{\uparrow},\beta)\cdot Z(N_{\downarrow},\beta) \\ Z(N_{\uparrow},\beta)=\left(\dfrac{eV}{N_{\uparrow}\lambda^3}\right)^{N_{\uparrow}} \\ Z(N_{\downarrow},\beta)=\left(\dfrac{eV}{N_{\downarrow}\lambda^3}\right)^{N_{\downarrow}} \end{cases} \tag{4.71}$$

并设

$$\begin{cases} \dfrac{N_{\uparrow}}{N}=\dfrac{1+X}{2} \\ \dfrac{N_{\downarrow}}{N}=\dfrac{1-X}{2} \end{cases} \tag{4.72}$$

可得

$$\begin{aligned} S &= -k_B(N_{\uparrow}\ln N_{\uparrow}+N_{\downarrow}\ln N_{\downarrow})+\frac{5}{2}Nk_B+Nk_B\ln V+\frac{3}{2}Nk_B\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) \\ &\doteq k_B\left[N\ln N-\frac{N(1+X)}{2}\ln\frac{N(1+X)}{2}-\frac{N(1-X)}{2}\ln\frac{N(1-X)}{2}\right] \\ &= -k_BN\left[\frac{1+X}{2}\ln\frac{1+X}{2}+\frac{1-X}{2}\ln\frac{1-X}{2}\right] \end{aligned} \tag{4.73}$$

系统的能量取决于(4.54)式.为了计算系统的能量,可以设每个自旋的最近邻数为 R,则(4.54)式的求和式中一共有$\dfrac{RN}{2}$项.它们可以分为三类:一类两个自旋同时向上,设其项数是 $N_{\uparrow\uparrow}$,一类两个自旋同时向下,设其项数是 $N_{\downarrow\downarrow}$,一类两个自旋一上一下,设其项数是 $N_{\uparrow\downarrow}$.于是,有

$$N_{\uparrow\uparrow}+N_{\downarrow\downarrow}+N_{\uparrow\downarrow}=\frac{RN}{2} \tag{4.74}$$

而相应的相互作用势能为

$$U=-\frac{J}{2}(N_{\uparrow\uparrow}+N_{\downarrow\downarrow}+N_{\uparrow\downarrow}) \tag{4.75}$$

然而满足条件(4.74)式的系统能量 U((4.75)式)却非唯一确定的,它们可以取许多不同的值.

在 Bragg-Williams 近似中,假设各类能量项数与求和项数之比(即所占几率)是

$$
\begin{cases}
\dfrac{N_{\uparrow\uparrow}}{\frac{1}{2}RN} \doteq \left(\dfrac{N_{\uparrow}}{N}\right)^2 \\
\dfrac{N_{\downarrow\downarrow}}{\frac{1}{2}RN} \doteq \left(\dfrac{N_{\downarrow}}{N}\right)^2 \\
\dfrac{N_{\uparrow\downarrow}}{\frac{1}{2}RN} \doteq 2\left(\dfrac{N_{\uparrow}}{N}\right)\cdot\left(\dfrac{N_{\downarrow}}{N}\right)
\end{cases}
\tag{4.76}
$$

将此(4.76)式代入(4.75)式，并利用(4.72)式，得到

$$
\begin{aligned}
U &= -\frac{1}{4}RNJ\left[\left(\frac{1+X}{2}\right)^2+\left(\frac{1-X}{2}\right)^2-2\,\frac{1+X}{2}\,\frac{1-X}{2}\right] \\
&= -\frac{1}{4}RNJX^2
\end{aligned}
\tag{4.77}
$$

从而系统的 Helmholtz 自由能为

$$
F = U - TS = -\frac{1}{4}RNJX^2 + Nk_BT\left[\frac{1+X}{2}\ln\frac{1+X}{2}+\frac{1-X}{2}\ln\frac{1-X}{2}\right] \tag{4.78}
$$

在平衡态时应有$\dfrac{\partial F}{\partial X}=0$，即

$$
-\frac{1}{2}RNJX+\frac{1}{2}Nk_BT\ln\frac{1+X}{1-X}=0
$$

或

$$
\frac{RJ}{k_BT}X = \ln\frac{1+X}{1-X} \tag{4.79}
$$

注意到

$$
\tanh^{-1}X = \frac{1}{2}\ln\frac{1+X}{1-X}
$$

因而可以将(4.79)式改写成

$$
X = \tanh\left(\frac{RJ}{2k_BT}X\right) \tag{4.80}
$$

令

$$
x = \frac{RJX}{2k_BT} \tag{4.81}
$$

则(4.80)式就是

$$
X = \tanh x \tag{4.82}
$$

式中

$$
X = \frac{2k_BT}{RJ}x \tag{4.83}
$$

讨论：

(1) 与(4.82)式类似，(4.83)式所定义的直线与曲线总有一个平庸的交点，即 $x=0$.

(2) 但当直线斜率较小时，相应温度 T 较低，直线与曲线存在另一个非平庸的交点，$x\neq 0$.

(3) 而当直线斜率较大，相应温度 T 较高时，直线与曲线不存在其他交点.

(4) 其临界温度 T_c 满足直线和曲线相切于原点这一条件.

利用 $\lim\limits_{x\to 0}\tanh x = x$ 有

$$X = x = \frac{RJ}{2k_{\mathrm{B}}T_c}X \tag{4.84}$$

所以

$$T_c = \frac{RJ}{2k_{\mathrm{B}}} \tag{4.85}$$

在自旋为 $\frac{\hbar}{2}$ 的情况下，有

$$B_{\frac{1}{2}}(x) = 2\coth 2x - \coth x = \tanh x \tag{4.86}$$

上述(4.86)式与(3.98)式类似，而(4.66)式则可被化成

$$T_c = \frac{2RJ}{3k_{\mathrm{B}}}\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) = \frac{RJ}{2k_{\mathrm{B}}}$$

即与(4.85)式完全相同.

于是，可以看出“Bragg-Williams 近似”和“平均场理论”近似这两种近似方法在处理同一“Ising 模型”问题时的一致性. 这种“一致性”不仅说明了这两种近似方法是相当的，而且说明了这两种近似方法对处理“Ising 模型”问题同样无能为力. 当然，它们的物理思想是各不相同的. “平均场理论”将“非线性”自旋相互作用抹平为“线性”的，而“Bragg-Williams 近似”则将粒子之间的自旋相互作用完全看成是“随机”的.

至于其他近似方法在此不再赘述.

对于“点阵气体”和“二元合金”，也可以用以上对“铁磁体”的方法来处理，所不同的仅仅是将其中的物理量作一些代换. 表 4.2 是“铁磁体”、“点阵气体”和“二元合金”中有关物理量的代换关系.

表 4.2　“铁磁体”、“点阵气体”和“二元合金”中有关物理量的代换关系

铁磁体	点阵气体	二元合金
$N_{\uparrow}, N_{\downarrow} = N - N_{\uparrow}$	$N_a, N - N_a$	$N_1, N_2 = N - N_1$
$4J$	J_0	$-(J_{11} + J_{22} - 2J_{12})$
$\exp[-2\beta(qJ - \mu B)]$	z	

续表

铁磁体	点阵气体	二元合金
	F	$F-\frac{1}{2}qJ_{22}N-q(J_{12}-J_{22})N_1$
$-\left(\frac{F}{N}-\frac{1}{2}qJ-\mu B\right)$	P	
$\frac{\langle N_\uparrow\rangle}{N}=\frac{1}{2}\left[\frac{\langle M\rangle}{\mu N}+1\right]$	$\frac{\langle N_a\rangle}{N}=\frac{1}{v}$	

表 4.2 中，q 是“点阵”的“配位数”，即每个“点阵”的最近邻“自旋”数. v 是气体中每个粒子的平均体积(或“点阵初基胞的体积”). 而

$$\langle M\rangle = \mu(\langle N_\uparrow\rangle - \langle N_\downarrow\rangle) = \mu(2\langle N_\uparrow\rangle - N)$$

“点阵气体”模型是李政道和杨振宁于 20 世纪 50 年代最先提出的.

8. 铁磁体的 Heisenberg 模型以及 Potts 模型

量子力学的创始人之一 W. Heisenberg(1901～1976)于 1928 年提出了一个描述铁磁体的“量子”模型(Z. Physik，1928，49，619)：每个格点 i 上放一个自旋为 $s_k^{(i)}(k=1,2,3)$ 的量子.“量子性”表现在，自旋算子的各个分量遵从量子力学中的对易关系

$$e_{jkl}s_k^{(i)}s_l^{(i)} = \mathrm{i}\hbar s_j^{(i)} \tag{4.87}$$

式中 e_{jkl} 为 Livi-Civita 符号，重复下标按 Einstein 约定求和. 值得注意的是，尽管在(4.87)式中出现了 Planck-Dirac 常数 $\hbar$，但经由变换 $s_k^{(i)}=\frac{\hbar}{2}\sigma_k^{(i)}$ 可将(4.87)式化为不带 $\hbar$ 的 $e_{jkl}\sigma_k^{(i)}\sigma_l^{(i)}=2\mathrm{i}\sigma_j^{(i)}$ 形式.

可以看出，“Heisenberg 模型”只不过是将“周期性边界条件”(4.27)式换成了量子力学“对易关系”(4.87)式而已. 本质上说，“Ising 模型”仍旧是“Ising 模型”，(4.87)式只不过可以视为一种区别于(4.27)式的新的“约束条件”罢了，不要认为它与正统量子力学(包括 Copenhagen 诠释、“非局域”相关、测量导致“波包编缩”、“测不准”原理等等内容)有什么关系，更不要认为(如 Heisenberg 认为的那样)它就是正统量子力学的一个分支. 这正如眼下所谓“量子信息论”中的“量子计算”和“量子编码”一样，其实与量子力学没有什么关系，只是在“经典信息论”中换了一种计算方法或编码规则罢了. 实际上，许多所谓“正统量子力学的应用”(例如在固体物理或量子光学中导出的 Schrödinger 方程)，都与正统量子力学尤其是 Copenhagen 诠释没有什么关系.

有一个所谓的“Bohr-van Leeuwen 定理”(此“Bohr-van Leeuwen 定理”的“普遍性”和“适用条件”有待进一步深究)说，在经典力学和经典统计力学的系统中是不可能有“磁化”的. 有些人根据此“Bohr-van Leeuwen 定理”认为，“Ising 模型”(不管是

“一维的”还是“二维的”)若是“经典力学和经典统计力学的”则不可能有自发“磁化”,若是“量子力学的和量子统计力学的”则可能有自发“磁化”.现在已知“一维 Ising 模型”不存在自发“磁化”,而“二维 Ising 模型”存在自发“磁化”.于是物理学家不免要问:“Ising 模型”到底是“经典力学和经典统计力学的”还是“量子力学的和量子统计力学的”? Heisenberg 当然认为“Ising 模型”是“经典力学和经典统计力学的”,否则他提出“Heisenberg 模型”所为何来、理在何处? 然而有些人显然并不买 Heisenberg 的账.他们认为“Ising 模型”和“Heisenberg 模型”都是“量子力学的和量子统计力学的”,只不过因为所谓的“Bohr-van Leeuwen 定理”是“必要而不充分”的,所以“一维 Ising 模型”可以不存在自发“磁化”而“二维 Ising 模型”存在自发“磁化”.

有人认为,由于在“Ising 模型”和“Heisenberg 模型”中出现了“自旋”,因而它们“必然”是“量子力学的和量子统计力学的”.但是,众所周知,“自旋”只不过是一种“相对论效应”而已;是否可以说:用“自旋”来描写的“Ising 模型”和“Heisenberg 模型”就成为“相对论的”了呢? 恐怕不能这么说! “模型”毕竟是“模型”.另外,“量子统计力学”与“量子场论”实际上是二位一体;迄今为止,也很难说“二维 Ising 模型”和“Heisenberg 模型”与“量子场论”有关.

关键和根本的问题是,从正统量子力学关于 Copenhagen 诠释、“非局域”相关、测量导致“波包编缩”、“测不准”原理等等观念或标准来看,“二维 Ising 模型”同“一维 Ising 模型”一样,都是与正统量子力学无关的,除非“量子力学”本身换用其他的“非正统”的“诠释”(例如“系综诠释”).

Heisenberg 当时“接受了”Ising 的所谓“反面教训”,在他的论文中将“Ising 模型”没有“相变”,列为必须提出量子模型的理由之一. Heisenberg 的意思是说:正因为“Ising 模型”不是“量子”的,才所以没有“相变”.我现在用量子力学来处理同一问题,就会有“相变”了. Heisenberg 说“Ising 模型”不是“量子”的,此话是对的:不能由于在“格点”上放了“自旋粒子”,就认为这是“正统的”量子力学.但 Heisenberg 认为自己的模型是“正统”量子力学的,这话就错了:“Heisenberg 模型”尽管使用了量子力学中的对易关系作为新的“约束条件”,但本质上仍是经典的铁磁体,只不过这种铁磁体与“Ising 模型”所描述的铁磁体稍有不同而已.

“Heisenberg 模型”“相互作用势能”和“配分函数”分别是

$$\begin{cases} U = -J\sum_{(ij)} \sigma_k^{(i)}\sigma_k^{(j)} - \mu B_k \sum_{i=1}^{N} \sigma_k^{(i)} \\ Z^U = \exp\left[-\beta\left(-J\sum_{(ij)} \sigma_k^{(i)}\sigma_k^{(j)} - \mu B_k \sum_{i=1}^{N} \sigma_k^{(i)}\right)\right] \end{cases} \tag{4.88}$$

式中 $k=1,2,3$ 是“求和指标”.

现在,物理学家已经清楚,“Heisenberg 模型”和“Ising 模型”之间的主要区别不在于“量子”或“经典”(实际上与正统“量子力学”毫无关系),而在于“Ising 模型”的

“相变”破坏了“离散对称”，从上下两种自旋取向中挑出一种．“Heisenberg 模型”的“相变”则破坏了“连续对称”，从连续的无数个空间方向中选出一个．所谓“量子”“Heisenberg 模型”，只是为了名称上好听而已（有点自欺欺人的感觉）．“Ising 模型”描述了“各向异性”很强的铁磁体，而“Heisenberg 模型”描述了“各向同性”的铁磁体．

杨振宁先生 1970 年 2 月在波兰的一个讲习班上曾经以“统计力学中某些可精确求解的问题”为题作过一场演说．杨先生说：“后来 F. Bloch 处理了这个数学问题，他引入了著名的自旋波概念．当自旋波表示大距离扰动时，Bloch 是精确的．但当自旋波相互作用时，这解只是近似的．后来 H. A. Bathe 证明：在一维情况下，假定波函数是由某些超越方程决定其系数的平面波的有限和，这时 Hamiltonian（(4.88)式第一式）就能够严格对角化．这一假定现在被称为 Bathe 假设．同样，它成为今天我要讨论的所有问题的严格解的基础．”

“Heisenberg 模型”的求解，远比“Ising 模型”的求解来得困难艰辛．物理学家早就知道，空间维数 $s=1$ 的“Heisenberg 模型”同样没有“相变”．然而这一乍看起来似乎很简单的一维情况，经过许多人的努力，直到 1966 年才被杨振宁、杨振平兄弟搞清楚．

杨振宁、杨振平兄弟的计算导致了一大类二维经典模型的突破，即“平面冰熵”、“八顶点模型”等等精确解的求解成功．“冰熵问题”与“相变”之间实际上并没有直接的联系．水分子 H_2O 中的两个氢原子与氧原子一般来说并不排在一条直线上，两个 O—H 化学键之间是有一个夹角的．水结成冰以后，氧原子排列成规则的四面体，但氢原子却并不居于四面体的中点．根据排列组合，按理说一共应该有 16 种可能的结构，然而对应于水分子的只有 6 种可能性．这 6 种可能性，通常被称为“冰条件”．若共有 W 种排列方式，则怎样根据 Boltzmann 熵公式 $S=k_B\ln W$ 来计算冰在绝对零度时的“剩余熵”，就是著名的“冰熵问题”．“平面冰熵”的计算并不如想象的那么简单．当水分子数为 N 时，计入“冰条件”后，可知

$$W = 2^{2N}\left(\frac{6}{16}\right)^N = \left(\frac{3}{2}\right)^N$$

然而，这是不十分严格的．1967 年，一位美国物理学家 E. H. Lieb 利用杨振宁、杨振平兄弟一年前处理一维“Heisenberg 模型”的方法，精确地求得

$$W^{\frac{1}{N}} = \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{3}{2}} = 1.5396007\cdots \tag{4.89}$$

此结果与用“平均场理论”求得的结果

$$W^{\frac{1}{N}} = \frac{3}{2} = 1.5 \tag{4.90}$$

只有 3% 的误差．

若将“冰条件”看成“流守恒条件”，则可以建立一大批统计模型，其中包括对应

于“铁电体”相变的“KDP 模型”、“反铁电体”相变的“F 模型”等等.将这一思想再扩展到“流入”和“流出”两种情况,可以得到“八顶点模型”. 1971 年 R.J. Baxter 首先严格解出了“八顶点模型”.后来因他又提出计算二维“可解模型”的统一方法,Baxter 获得 1980 年度的“Boltzmann 奖”(统计力学领域的最高奖项).

在“相变点”附近,“统计涨落”起主导作用,而所谓“量子涨落”则退居其次(这也说明了“Heisenberg 模型”其实与量子力学根本没有什么关系).所以可将“Heisenberg 模型”中的自旋看成是具有几个分量的经典矢量来讨论所谓“经典 Heisenberg 模型”.其中 $n=1$ 就是“Ising 模型”;$n=2$ 就是“平面 Heisenberg 模型”或“XY 模型”;$n=3$ 就是原来的“Heisenberg 模型”;$n=\infty$则对应于“球模型”.

若将“Ising 模型”中自旋的上下两种状态,改为 q 种状态,则是“Potts 模型”.其中,$q=2$ 时就是“Ising 模型”,$q\geqslant 3$ 则是其推广.有趣的是 $0\leqslant q\leqslant 1$ 时对应于“高分子溶液”的“凝胶转变”.关于“Potts 模型”,在 R.J. Baxter 的《Exactly Solved Models in Statistical Mechanics》一书中和在 R. B. Potts 的文章(Proc. Camb. Phil. Soc., 1952,48,106)中都有介绍.“Potts 模型”中的“相互作用势能”和“配分函数”分别是

$$\begin{cases} U=-J\sum_{(ij)}\delta(\sigma_i,\sigma_j) \\ Z^U=\sum_{\{\sigma_i\}}\exp\left[\beta J\sum_{(ij)}\delta(\sigma_i,\sigma_j)\right] \end{cases} \tag{4.91}$$

式中

$$\delta(\sigma_i,\sigma_j)=\begin{cases} 1 & (\sigma_i=\sigma_j) \\ 0 & (\sigma_i\neq\sigma_j) \end{cases} \tag{4.92}$$

目前,对“Potts 模型”所知不多.当 $d=2,q\leqslant 4$(其中 d 为自由度数)时是“连续相变”,$q>4$ 时是“一类相变”.当 $d=3,4,q=3,4$ 时大概只有“一类相变”.

4.4 二维 Ising 模型的精确解

二维 Ising 模型的精确解具有“相变”的特征.迄今为止,“相变理论”的所有精华都集中在二维 Ising 模型的精确解上.

杨振宁认为在 Lars Onsager1944 年的文章中,“没有叙述求解的战略思想,它仅仅详细地叙述了一步步的步骤,读这篇文章,我感到被牵着鼻子转圈,直到解突然掉出来.这是一个使人沮丧的经历.”

为了行文简洁,计算过程只作必要的交代.然而在计算“二维 Ising 模型的精确解”时,由于过程复杂,涉及的文字符号太多,因而有些文字符号难免有不合常规之处.

4.4.1 二维 Ising 模型问题

设有二维平面上的“正方格子点阵”，由 n 行 m 列组成，共有 $N=n\times m$ 个格点. 每个格点上可以有一个“自旋”$\sigma_i^{(k)}$ $(i=1,2,\cdots,m;k=1,2,\cdots,n)$，并且它只能有向上(↑)或向下(↓)两种取向. 再作设想：格子扩展了一行和一列，并要求第 $n+1$ 行和第 $m+1$ 列的“位形”分别与第 1 行和第 1 列的“位形”全同. 这里所说的“位形”指的是“自旋”取向的一种分布. 在这样的边界条件下，格子具有一个“环形圈”的形状.

若设 $\widetilde{\sigma}^{(k)}$ $(k=1,2,\cdots,n)$ 为第 k 行上的“自旋分布”的一种“位形”，即

$$\widetilde{\sigma}^{(k)}\equiv\{\sigma_1^{(k)},\sigma_2^{(k)},\cdots,\sigma_m^{(k)}\} \tag{4.93}$$

式中每一个 $\sigma_i^{(k)}$ $(i=1,2,\cdots,m)$ 都可以取 $+1$ 或 -1 中的任一个数值. 而“环形拓扑”的边界条件意味着

$$\widetilde{\sigma}^{(n+1)}=\widetilde{\sigma}^{(1)} \tag{4.94}$$

或

$$\sigma_i^{(n+1)}=\sigma_i^{(1)}\quad(i=1,2,\cdots,m) \tag{4.95}$$

则整个“格子”的“位形”也可以用 $\{\widetilde{\sigma}^{(1)},\widetilde{\sigma}^{(2)},\cdots,\widetilde{\sigma}^{(n)}\}$ 加以确定.

在计算的一开始，采用“最近邻的相互作用”假定，即认为第 k 行的“自旋”仅仅与第 $k-1$ 行的和第 $k+1$ 行的“自旋”发生“相互作用”(这与在处理“非理想气体”时只考虑粒子之间的“两两相互作用”一样). 规定在“铁磁体”中，相邻“自旋”“平行排列”(↑↑)、(↓↓)对势能的贡献为负，相邻“自旋”“反平行排列”(↑↓)、(↓↑)对势能的贡献为正.

另外，以 $u(\widetilde{\sigma}^{(k)},\widetilde{\sigma}^{(k+1)})$ 表示第 k 行和第 $k+1$ 行“自旋”之间的“相互作用势能”，以 $u(\widetilde{\sigma}^{(k)})$ 表示第 k 行“自旋”之间的“相互作用势能”和“自旋”与“外磁场”B 之间的“相互作用势能”的和，即

$$\begin{cases}u(\widetilde{\sigma}^{(k)},\widetilde{\sigma}^{(k+1)})=-J\sum_{i=1}^{m}\sigma_i^{(k)}\sigma_i^{(k+1)}\\ u(\widetilde{\sigma}^{(k)})=-J\sum_{i=1}^{m}\sigma_i^{(k)}\sigma_{i+1}^{(k)}-B\sum_{i=1}^{m}\sigma_i^{(k)}\end{cases}\quad(k=1,2,\cdots,n) \tag{4.96}$$

式中的 B 是简略的写法，实际上写全了应该是 $|g|\mu_B B$. (4.96)式中对“二维 Ising 模型”精确解起主要和关键影响的，是其中自旋之间的“非线性”相互作用.

“环形拓扑”的另一个边界条件是，对每一行都有

$$\sigma_{m+1}^{(k)}=\sigma_1^{(k)}\quad(k=1,2,\cdots,n) \tag{4.97}$$

于是，整个“格子”的“位形”的总势能是

$$U(\widetilde{\sigma}^{(1)},\widetilde{\sigma}^{(2)},\cdots,\widetilde{\sigma}^{(n)})=\sum_{k=1}^{n}[u(\widetilde{\sigma}^{(k)},\widetilde{\sigma}^{(k+1)})+u(\widetilde{\sigma}^{(k)})]$$

$$= \sum_{k=1}^{n}\Big[-J\sum_{i=1}^{m}\sigma_i^{(k)}\sigma_i^{(k+1)} - J\sum_{i=1}^{m}\sigma_i^{(k)}\sigma_{i+1}^{(k)} - B\sum_{i=1}^{m}\sigma_i^{(k)}\Big] \tag{4.98}$$

而相应的"配分函数"则为

$$Z^U(\beta,B) = \sum_{\tilde{\sigma}^{(1)}}\cdots\sum_{\tilde{\sigma}^{(n)}}\exp\Big\{-\beta\sum_{k=1}^{n}\big[u(\tilde{\sigma}^{(k)},\tilde{\sigma}^{(k+1)}) + u(\tilde{\sigma}^{(k)})\big]\Big\} \tag{4.99}$$

同时,周期性边界条件(4.95)式和(4.97)式可以被合写成为

$$\begin{cases}\sigma_i^{(n+1)} = \sigma_i^{(1)} & (i = 1,2,\cdots,m)\\ \sigma_{m+1}^{(k)} = \sigma_1^{(k)} & (k = 1,2,\cdots,n)\end{cases} \tag{4.100}$$

4.4.2 二维 Ising 模型问题的矩阵形式

1. 矩阵形式

将二维 Ising 模型问题写成矩阵形式,对于理解此模型及其计算,是最为直观和方便的.

设有一个 $2^m \times 2^m$ 的矩阵 Λ,其"矩阵元"定义为

$$\langle\tilde{\sigma}^{(k)} \mid \hat{\Lambda} \mid \tilde{\sigma}^{(k+1)}\rangle \equiv \exp\{-\beta[u(\tilde{\sigma}^{(k)},\tilde{\sigma}^{(k+1)}) + u(\tilde{\sigma}^{(k)})]\} \tag{4.101}$$

则有

$$\begin{aligned} &Z^U(\beta,B)\\ &= \sum_{\tilde{\sigma}^{(1)}}\cdots\sum_{\tilde{\sigma}^{(n)}}\langle\tilde{\sigma}^{(1)} \mid \hat{\Lambda} \mid \tilde{\sigma}^{(2)}\rangle\langle\tilde{\sigma}^{(2)} \mid \hat{\Lambda} \mid \tilde{\sigma}^{(3)}\rangle\cdots\langle\tilde{\sigma}^{(n-1)} \mid \hat{\Lambda} \mid \tilde{\sigma}^{(n)}\rangle\langle\tilde{\sigma}^{(n)} \mid \hat{\Lambda} \mid \tilde{\sigma}^{(1)}\rangle\\ &= \sum_{\tilde{\sigma}^{(1)}}\langle\tilde{\sigma}^{(1)} \mid \hat{\Lambda}^n \mid \tilde{\sigma}^{(1)}\rangle = \mathrm{Tr}\hat{\Lambda}^n \end{aligned} \tag{4.102}$$

由于一个矩阵的"迹"与矩阵的"表象"无关(因为"迹"是标量),因而(4.102)式中的"迹"可以通过将 Λ 变为"对角矩阵"来进行计算. 为此,设"对角化"以后的矩阵 Λ 可以被写成

$$\Lambda \equiv \begin{pmatrix}\lambda_1 & & & & 0\\ & \lambda_2 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \ddots & \\ 0 & & & & \lambda_{2^m}\end{pmatrix} \tag{4.103}$$

式中$(\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_{2^m})$是矩阵 Λ 的 2^m 个"本征值". 当然,矩阵 Λ^n 也因此是"对角化"的,而且其"对角矩阵元"为$(\lambda_1^n,\lambda_2^n,\cdots,\lambda_{2^m}^n)$. 于是

$$Z^U(\beta,B) = \sum_{l=1}^{2^m}(\lambda_l)^n \tag{4.104}$$

设"本征值"$\lambda_l(l=1,2,\cdots,2^m)$都是正的,因而

$$\lambda_{\max}^n \leqslant Z^U(\beta,B) \leqslant 2^m\lambda_{\max}^n$$

式中 $\lambda_{\max}$是矩阵 Λ 的最大"本征值".由(4.101)式可以预料得到,当 m 很大时,矩阵 Λ 的"本征值"应该是 e^m 的"数量级"的量;因为 $u(\tilde{\sigma}^{(k)},\tilde{\sigma}^{(k+1)})$ 和 $u(\tilde{\sigma}^{(k)})$ 都与 m 处在同一"数量级",故必然有

$$\lim_{m\to\infty}\frac{\ln\lambda_{\max}}{m}=\text{有限值}$$

由于

$$\frac{\ln\lambda_{\max}}{m}\leqslant\frac{\ln Z^U(\beta,B)}{mn}\leqslant\frac{\ln\lambda_{\max}}{m}+\frac{\ln 2}{n}$$

因而

$$\lim_{N\to\infty}\frac{\ln Z^U(\beta,B)}{N}=\lim_{\substack{m\to\infty\\ n\to\infty}}\frac{\ln\lambda_{\max}}{m}=\text{有限值} \tag{4.105}$$

下面(见(4.147)式)将会看到,"本征值"$(\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_{2^m})$确实都是正数.(4.105)式表明,为了计算"配分函数"$Z^U(\beta,B)$,必须求得矩阵 Λ 的最大"本征值".

2. 矩阵 Λ

由(4.101)式和(4.96)式(或由(4.97)式),可将矩阵 Λ 的"矩阵元"改写为

$$\begin{aligned}&\langle\sigma_1^{(k)},\sigma_2^{(k)},\cdots,\sigma_m^{(k)}\mid\hat{\Lambda}\mid\sigma_1^{(k+1)},\sigma_2^{(k+1)},\cdots,\sigma_m^{(k+1)}\rangle\\&=\prod_{i=1}^{m}\exp[\beta B\sigma_i^{(k)}]\exp[\beta J\sigma_i^{(k)}\sigma_i^{(k+1)}]\exp[\beta J\sigma_i^{(k)}\sigma_{i+1}^{(k)}]\end{aligned} \tag{4.106}$$

从(4.106)式中可看出,将矩阵 Λ 写成 3 个 $2^m\times2^m$ 的矩阵Λ'_1,Λ_2 和 Λ_3 的"乘积"是方便的,即可以设

$$\Lambda=\Lambda'_1\Lambda_2\Lambda_3 \tag{4.107}$$

其中

$$\begin{cases}\langle\sigma_1^{(k)},\cdots,\sigma_m^{(k)}\mid\hat{\Lambda}'_1\mid\sigma_1^{(k+1)},\cdots,\sigma_m^{(k+1)}\rangle\equiv\prod_{i=1}^{m}\exp[\beta J\sigma_i^{(k)}\sigma_i^{(k+1)}]\\ \langle\sigma_1^{(k)},\cdots,\sigma_m^{(k)}\mid\hat{\Lambda}_2\mid\sigma_1^{(k+1)},\cdots,\sigma_m^{(k+1)}\rangle\equiv\delta_{\sigma_1^{(k)}\sigma_i^{(k+1)}}\cdots\delta_{\sigma_m^{(k)}\sigma_m^{(k+1)}}\prod_{i=1}^{m}\exp[\beta J\sigma_i^{(k)}\sigma_{i+1}^{(k)}]\\ \langle\sigma_1^{(k)},\cdots,\sigma_m^{(k)}\mid\hat{\Lambda}_3\mid\sigma_1^{(k+1)},\cdots,\sigma_m^{(k+1)}\rangle\equiv\delta_{\sigma_1^{(k)}\sigma_1^{(k+1)}}\cdots\delta_{\sigma_m^{(k)}\sigma_m^{(k+1)}}\prod_{i=1}^{m}\exp[\beta B\sigma_i^{(k)}]\end{cases} \tag{4.108}$$

式中 $\delta_{\sigma_i^{(k)}\sigma_i^{(k+1)}}(i=1,2,\cdots,m)$为 Krönecker 符号.于是,求矩阵 Λ 的"本征值"问题,化归为求矩阵 Λ'_1,Λ_2 和 Λ_3 的"本征值"问题.

4.4.3　Λ'_1,Λ_2,Λ_3 矩阵的 Pauli 自旋矩阵表示

1. 矩阵的直乘

设 A 是$j\times j$ 秩矩阵,B 是$j'\times j'$秩矩阵;它们的"矩阵元"分别为$\langle a\mid A\mid a'\rangle$和

$\langle b|B|b'\rangle$；$a,a'=1,2,\cdots,j,b,b'=1,2,\cdots,j'$. 则矩阵 A 与矩阵 B 的"直积"$A\otimes B$ 可被定义为一个$(jj')\times(jj')$秩的矩阵，其"矩阵元"是

$$\langle ab \mid A\otimes B \mid a'b'\rangle \equiv \langle a \mid A \mid a'\rangle\langle b \mid B \mid b'\rangle \tag{4.109}$$

而

$$\langle ba \mid B\otimes A \mid b'a'\rangle \equiv \langle b \mid B \mid b'\rangle\langle a \mid A \mid a'\rangle \tag{4.110}$$

同时，可注意到"直积"$A\otimes B$ 和"直积"$B\otimes A$ 的"迹"都是

$$\mathrm{Tr}A\otimes B = \mathrm{Tr}B\otimes A = (\mathrm{Tr}A)\cdot(\mathrm{Tr}B) \tag{4.111}$$

推广(4.109)式和(4.111)式，得到

$$\begin{cases}\langle ab\cdots c \mid A\otimes B\otimes\cdots\otimes C \mid a'b'\cdots c'\rangle \\ \quad = \langle a \mid A \mid a'\rangle\langle b \mid B \mid b'\rangle\cdots\langle c \mid C \mid c'\rangle \\ \mathrm{Tr}(A\otimes B\otimes\cdots\otimes C) = (\mathrm{Tr}A)\cdot(\mathrm{Tr}B)\cdots(\mathrm{Tr}C)\end{cases} \tag{4.112}$$

还可以验证：若 A,C 是 $j\times j$ 秩矩阵，B,D 是 $j'\times j'$ 秩矩阵，则

$$(A\otimes B)(C\otimes D) = (AC)\otimes(BD) \tag{4.113}$$

式中(AC)和(BD)分别是通常意义下的"矩阵乘积".

证明是简单的：取(4.113)式等号左边的"矩阵元"，有

$$\begin{aligned}&\langle ab \mid (A\otimes B)(C\otimes D) \mid a'b'\rangle \\ &\quad = \sum_{a'',b''}\langle ab \mid A\otimes B \mid a''b''\rangle\langle a''b'' \mid C\otimes D \mid a'b'\rangle \\ &\quad = \sum_{a'',b''}\langle a \mid A \mid a''\rangle\langle b \mid B \mid b''\rangle\langle a'' \mid C \mid a'\rangle\langle b'' \mid D \mid b'\rangle \\ &\quad = \Big(\sum_{a''}\langle a \mid A \mid a''\rangle\langle a'' \mid C \mid a'\rangle\Big)\Big(\sum_{b''}\langle b \mid B \mid b''\rangle\langle b'' \mid D \mid b'\rangle\Big) \\ &\quad = \langle a \mid AC \mid a'\rangle\langle b \mid BD \mid b'\rangle \\ &\quad = \langle ab \mid (AC)\otimes(BD) \mid a'b'\rangle\end{aligned} \tag{4.114}$$

式中 $a,a',a''=1,2,\cdots,j;b,b',b''=1,2,\cdots,j'$.

推广(4.113)式，便可以得到

$$(A\otimes B\otimes\cdots\otimes C)(D\otimes E\otimes\cdots\otimes F) = (AD)\otimes(BE)\otimes\cdots\otimes(CF) \tag{4.115}$$

式中 A,D 矩阵；B,E 矩阵；C,F 矩阵等等，分别是"同秩"的矩阵.

2. 自旋矩阵

引入 Pauli 矩阵

$$\begin{cases} s^1 = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix} \\ s^2 = \begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix} \\ s^3 = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\end{cases} \tag{4.116}$$

Pauli 矩阵满足以下对易关系：

$$\begin{cases} s^k s^l + s^l s^k = 2\delta_{kl} \\ e_{jkl} s^k s^l = 2\mathrm{i} s^j \end{cases} \tag{4.117}$$

式中 δ_{kl} 为 Krönecker 符号，e_{jkl} 为 Levi-Civita 符号（$j,k,l=1,2,3$），重复指标按 Einstein 约定求和.

再定义 3 组 $2^m \times 2^m$ 矩阵（S_i^1, S_i^2, S_i^3）（$i=1,2,\cdots,m$）为

$$S_i^k = \underbrace{1 \otimes 1 \otimes \cdots \otimes s^k \otimes 1 \otimes \cdots \otimes 1}_{m个} \quad (i = 1,2,\cdots,m; k = 1,2,3) \tag{4.118}$$

式中"1"是"单位矩阵"$s^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$. 而矩阵 S_i^k（$i=1,2,\cdots,m; k=1,2,3$）就是由 m 个"非相对论性"电子组成的系统中，位于第 i 个"格点"上的电子的"自旋矩阵"（借用量子力学中的称呼）. 可以证明，矩阵 S_i^k 满足类似于(4.111)式那样的关系式. 当然，这种借用，只是为了利用现成的 Pauli 矩阵和"自旋矩阵"的形式，而与"正统量子力学"没有什么实质上的关系. 正如 Heisenberg 所认为的那样，"Ising 模型"不可能是量子力学的.

还可以验证：对于任意一个矩阵 A，若它的平方是一个"单位矩阵"，则有

$$\exp(\theta A) = \cosh\theta + A\sinh\theta \tag{4.119}$$

证明也是简单的：因为

$$A^n = \begin{cases} 1 & (n = 2k \text{ 是偶数}) \\ A & (n = 2k+1 \text{ 是奇数}) \end{cases} \tag{4.120}$$

所以

$$\begin{aligned} \exp(\theta A) &= \sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{\theta^n}{n!}\right)A^n = \sum_{n=2k}\left(\frac{\theta^n}{n!}\right) + \sum_{n=2k+1}\left(\frac{\theta^n}{n!}\right)A \\ &= \cosh\theta + A\sinh\theta \end{aligned} \tag{4.121}$$

由于 Pauli 矩阵 s^k（$k=1,2,3$）和 $2^m \times 2^m$ 自旋矩阵 S_i^k（$k=1,2,3; i=1,2,\cdots,m$）都满足自身平方是"单位矩阵"的性质，故(4.119)式对它们均适用.

3. $\Lambda'_1, \Lambda_2, \Lambda_3$ 矩阵的自旋矩阵表示

(1) Λ'_1 矩阵

根据(4.108)式中关于 Λ'_1 矩阵的定义和(4.112)式中关于"直乘"$\otimes$的定义，可将 Λ'_1 矩阵写成

$$\Lambda'_1 = a \otimes a \otimes \cdots \otimes a \tag{4.122}$$

式中 a 是一个 2×2 的矩阵：

$$a = \begin{pmatrix} \exp(\beta J) & \exp(-\beta J) \\ \exp(-\beta J) & \exp(\beta J) \end{pmatrix} = s^0\exp(\beta J) + s^1\exp(-\beta J) \tag{4.123}$$

其“矩阵元”是

$$\langle \sigma_i^{(k)} \mid a \mid \sigma_i^{(k+1)} \rangle = \exp[\beta J \sigma_i^{(k)} \sigma_i^{(k+1)}] \tag{4.124}$$

设

$$\begin{cases} \alpha \cosh \theta = \exp(\beta J) \\ \alpha \sinh \theta = \exp(-\beta J) \end{cases} \tag{4.125}$$

则

$$\begin{cases} \tanh \theta = \exp(-2\beta J) \\ \alpha = [2\sinh(2\beta J)]^{\frac{1}{2}} \end{cases} \tag{4.126}$$

利用(4.119)式，可得

$$a = [2\sinh(2\beta J)]^{\frac{1}{2}} \exp(\theta s^1) \tag{4.127}$$

于是

$$\Lambda'_1 = [2\sinh(2\beta J)]^{\frac{m}{2}} \exp(\theta s^1) \otimes \exp(\theta s^1) \otimes \cdots \otimes \exp(\theta s^1) \tag{4.128}$$

若再利用(4.119)式和(4.115)式，可以证明

$$\begin{aligned} \exp(\theta s^1) \otimes \exp(\theta s^1) &= (\cosh \theta + s^1 \sinh \theta) \otimes (\cosh \theta + s^1 \sinh \theta) \\ &= [(s^0 \otimes s^0)\cosh \theta + (s^1 \otimes s^0)\sinh \theta] \\ &\quad \cdot [(s^0 \otimes s^0)\cosh \theta + (s^0 \otimes s^1)\sinh \theta] \\ &= \exp[\theta(s^1 \otimes s^0)] \cdot \exp[\theta(s^0 \otimes s^1)] \\ &= \exp(\theta S_1^1) \cdot \exp(\theta S_2^1) \end{aligned} \tag{4.129}$$

从而

$$\begin{aligned} &\exp(\theta s^1) \otimes \exp(\theta s^1) \otimes \cdots \otimes \exp(\theta s^1) \\ &\quad = \exp(\theta S_1^1) \cdot \exp(\theta S_2^1) \cdot \cdots \cdot \exp(\theta S_m^1) \\ &\quad = \exp[\theta(S_1^1 + S_2^1 + \cdots + S_m^1)] \end{aligned} \tag{4.130}$$

将(4.130)式代入(4.128)式，有

$$\begin{cases} \Lambda'_1 = [2\sinh(2\beta J)]^{\frac{m}{2}} \cdot \Lambda_1 \\ \Lambda_1 = \prod_{i=1}^{m} \exp(\theta S_i^1) \end{cases} \tag{4.131}$$

(2) Λ_2 矩阵

根据(4.108)式中关于 Λ_2 矩阵的定义和(4.112)式中关于“直乘”$\otimes$的定义，可将 Λ_2 矩阵写成$\dfrac{m}{2}$个 4×4 矩阵 b 的“直乘”：

$$\Lambda_2 = b \otimes b \otimes \cdots \otimes b \tag{4.132}$$

式中

$$b = \begin{pmatrix} \exp(\beta J) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-\beta J) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-\beta J) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \exp(\beta J) \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cosh(\beta J) + \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \sinh(\beta J)$$

$$= (s^0 \otimes s^0)\cosh(\beta J) + (s^3 \otimes s^0)(s^2 \otimes s^3)\sinh(\beta J)$$

$$= \exp(\beta J S_1^3 S_2^3) \tag{4.133}$$

演算过程中用到了下列关系式

$$\exp(\pm \beta J) = \cosh(\beta J) \pm \sinh(\beta J) \tag{4.134}$$

而 4×4 矩阵 b 的“矩阵元”是

$$\langle \sigma_i^{(k)} \mid b \mid \sigma_i^{(k+1)} \rangle = \delta_{\sigma_i^{(k)}\sigma_i^{(k+1)}} \exp[\beta J \sigma_i^{(k)} \sigma_{i+1}^{(k)}] \tag{4.135}$$

利用(4.119)式和(4.115)式以及

$$\begin{cases} S_1^3 S_2^3 \otimes s^0 = (s^3 \otimes s^0)(s^0 \otimes s^3) \otimes (s^0)^2 \\ \qquad\qquad = (s^3 \otimes s^0 \otimes s^0)(s^0 \otimes s^3 \otimes s^0) = S_1^3 S_2^3 \\ s^0 \otimes S_1^3 S_2^3 = (s^0 \otimes s^3 \otimes s^0)(s^0 \otimes s^0 \otimes s^3) = S_2^3 S_3^3 \end{cases} \tag{4.136}$$

可以得到

$$\begin{aligned} b \otimes b &= \exp(\beta J S_1^3 S_2^3) \otimes \exp(\beta J S_1^3 S_2^3) \\ &= [(s^0 \otimes s^0)\cosh(\beta J) + S_1^3 S_2^3 \sinh(\beta J)] \\ &\quad \otimes [(s^0 \otimes s^0)\cosh(\beta J) + S_1^3 S_2^3 \sinh(\beta J)] \\ &= [(s^0 \otimes s^0)\cosh(\beta J) + (S_1^3 S_2^3 \otimes s^0)\sinh(\beta J)] \\ &\quad \cdot [(s^0 \otimes s^0)\cosh(\beta J) + (s^0 \otimes S_1^3 S_2^3)\sinh(\beta J)] \\ &= \exp[\beta J(S_1^3 S_2^3 \otimes s^0)] \cdot \exp[\beta J(s^0 \otimes S_1^3 S_2^3)] \\ &= \exp[\beta J S_1^3 S_2^3] \cdot \exp[\beta J S_2^3 S_3^3] \end{aligned} \tag{4.137}$$

依此类推，由(4.132)式，有

$$\begin{cases} \Lambda_2 = \exp[\beta J S_1^3 S_2^3] \cdot \exp[\beta J S_2^3 S_3^3] \cdot \cdots \cdot \exp[\beta J S_m^3 S_{m+1}^3] \\ \quad = \prod_{i=1}^{m} \exp[\beta J S_i^3 S_{i+1}^3] \\ S_{m+1}^3 = S_1^3 \end{cases} \tag{4.138}$$

(3) Λ_3 矩阵

根据(4.108)式中关于 Λ_3 矩阵的定义和(4.112)式中关于“直乘”⊗的定义，可将 Λ_3 矩阵写成 m 个 2×2 矩阵 b 的“直乘”：

$$\Lambda_3 = c \otimes c \otimes \cdots \otimes c \tag{4.139}$$

式中 c 是一个 2×2 的"对角矩阵"：

$$c = \begin{pmatrix} \exp(\beta B) & 0 \\ 0 & \exp(\beta B) \end{pmatrix} = s^0 \exp(\beta B) + s^3 \exp(-\beta B)$$

$$= \exp(\beta B s^3) \tag{4.140}$$

其"矩阵元"是

$$\langle \sigma_i^{(k)} \mid c \mid \sigma_i^{(k+1)} \rangle = \delta_{\sigma_i^{(k)} \sigma_i^{(k+1)}} \exp[\beta B \sigma_i^{(k)}] \tag{4.141}$$

利用(4.119)式和(4.115)式，可得

$$c \otimes c = \exp(\beta B s^3) \otimes \exp(\beta B s^3) = \exp(\beta B S_1^3) \cdot \exp(\beta B S_2^3) \tag{4.142}$$

依此类推，由(4.139)，有

$$\Lambda_3 = \exp(\beta B S_1^3) \cdot \exp(\beta B S_2^3) \cdot \cdots \cdot \exp(\beta B S_m^3)$$

$$= \prod_{i=1}^{m} \exp(\beta B S_i^3) \tag{4.143}$$

(4) $\Lambda = \Lambda'_1 \Lambda_2 \Lambda_3$ 矩阵

将(4.131)式，(4.138)式和(4.143)式代入(4.107)式，即得

$$\Lambda = [2\sinh(2\beta J)]^{\frac{m}{2}} \cdot \Lambda_1 \Lambda_2 \Lambda_3$$

$$= [2\sinh(2\beta J)]^{\frac{m}{2}} \cdot \left[\prod_{i=1}^{m} \exp(\theta S_i^1)\right] \cdot \left[\prod_{i=1}^{m} \exp(\beta J S_i^3 S_{i+1}^3)\right] \cdot \left[\prod_{i=1}^{m} \exp(\beta B S_i^3)\right] \tag{4.144}$$

其中

$$\begin{cases} \theta = \tanh^{-1}[\exp(-2\beta J)] \\ S_{m+1}^3 = S_1^3 \end{cases} \tag{4.145}$$

当没有磁场时，即 $B = 0$，因而 $\Lambda_3 = 1$，此时

$$\begin{cases} \Lambda = [2\sinh(2\beta J)]^{\frac{m}{2}} \cdot \Lambda_1 \Lambda_2 \\ \Lambda_1 = \prod_{i=1}^{m} \exp(\theta S_i^1) \\ \Lambda_2 = \prod_{i=1}^{m} \exp(\beta J S_i^3 S_{i+1}^3) \end{cases} \tag{4.146}$$

从而

$$\lim_{N \to \infty} \frac{\ln Z^U(\beta, 0)}{N} = \frac{1}{2} \ln[2\sinh(2\beta J)] + \lim_{\substack{m \to \infty \\ n \to \infty}} \frac{\ln \lambda_{\max}}{m} \tag{4.147}$$

式中 $\lambda_{\max}$ 是矩阵 $\Lambda_1 \Lambda_2$ 的"最大本征值".

于是，若矩阵 $\Lambda_1 \Lambda_2$ 的所有"本征值"都是正的，且 $\lim\limits_{\substack{m \to \infty \\ n \to \infty}} \frac{\ln \lambda_{\max}}{m}$ = 有限值，则"二维

Ising 模型”就“有解”. 现在的关键就是如何将矩阵 $\Lambda = \Lambda'_1\Lambda_2\Lambda_3$“对角化”.

4.4.4 自旋表象中的 Λ 矩阵

定义一组满足“反对易”关系

$$\Gamma_\mu\Gamma_\nu + \Gamma_\nu\Gamma_\mu = 2\delta_{\mu\nu} \quad (\mu,\nu = 1,2,\cdots,2m) \tag{4.148}$$

的 $2^m\times 2^m$ 阶矩阵 Γ_μ, 其具体形式是

$$\begin{cases} \Gamma_1 = s^3\otimes s^0\otimes\cdots\otimes s^0 = S_1^3 \\ \Gamma_2 = s^2\otimes s^0\otimes\cdots\otimes s^0 = S_1^2 \\ \Gamma_3 = s^1\otimes s^3\otimes s^0\otimes\cdots\otimes s^0 = S_1^1S_2^3 \\ \Gamma_4 = s^1\otimes s^2\otimes s^0\otimes\cdots\otimes s^0 = S_1^1S_2^2 \\ \Gamma_5 = s^1\otimes s^1\otimes s^3\otimes s^0\otimes\cdots\otimes s^0 = S_1^1S_2^1S_3^3 \\ \Gamma_6 = s^1\otimes s^1\otimes s^2\otimes s^0\otimes\cdots\otimes s^0 = S_1^1S_2^1S_3^2 \\ \cdots \\ \Gamma_{2\alpha-1} = \underbrace{s^1\otimes s^1\otimes\cdots\otimes s^1}_{\alpha-1}\otimes s^3\otimes s^0\otimes\cdots\otimes s^0 = S_1^1S_2^1\cdots S_{\alpha-1}^1S_\alpha^3 \\ \Gamma_{2\alpha} = \underbrace{s^1\otimes s^1\otimes\cdots\otimes s^1}_{\alpha-1}\otimes s^2\otimes s^0\otimes\cdots\otimes s^0 = S_1^1S_2^1\cdots S_{\alpha-1}^1S_\alpha^2 \\ \cdots \\ \Gamma_{2m-1} = \underbrace{s^1\otimes s^1\otimes\cdots\otimes s^1}_{m-1}\otimes s^3 = S_1^1S_2^1\cdots S_{m-1}^1S_m^3 \\ \Gamma_{2m} = \underbrace{s^1\otimes s^1\otimes\cdots\otimes s^1}_{m-1}\otimes s^2 = S_1^1S_2^1\cdots S_{m-1}^1S_m^2 \end{cases} \tag{4.149}$$

利用(4.115)式和(4.117)式, 不难得到

$$\begin{cases} \Gamma_{2\alpha-1}\Gamma_{2\alpha-1} = 1 \\ \Gamma_{2\alpha}\Gamma_{2\alpha} = 1 \\ \Gamma_{2\alpha}\Gamma_{2\beta-1} + \Gamma_{2\beta-1}\Gamma_{2\alpha} = 0 \\ \Gamma_{2\alpha}\Gamma_{2\beta} + \Gamma_{2\beta}\Gamma_{2\alpha} = 0 \\ \Gamma_{2\alpha-1}\Gamma_{2\beta-1} + \Gamma_{2\beta-1}\Gamma_{2\alpha-1} = 0 \end{cases} \quad \left(\alpha\neq\beta, \left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\} = 1,2,\cdots,m\right) \tag{4.150}$$

即满足(4.148)式.

1. Γ_{2m+1} 矩阵

由 $2m$ 个独立矩阵 Γ_μ, 可以组成另一个 $2^m\times 2^m$ 阶的矩阵 Γ_{2m+1}:

$$\Gamma_{2m+1} = (+\mathrm{i})^m\Gamma_1\Gamma_2\cdots\Gamma_{2m} = \underbrace{s^1\otimes s^1\otimes\cdots\otimes s^1}_{m\text{个}} \tag{4.151}$$

矩阵 Γ_{2m+1} 具有以下性质:

(1)

$$\begin{cases}(\Gamma_{2m+1})^2 = 1 \\ \Gamma_{2m+1}(1+\Gamma_{2m+1}) = 1+\Gamma_{2m+1} \\ \Gamma_{2m+1}(1-\Gamma_{2m+1}) = -(1-\Gamma_{2m+1})\end{cases} \tag{4.152}$$

(2)

$$\Gamma_\mu\Gamma_\nu + \Gamma_\nu\Gamma_\mu = 2\delta_{\mu\nu} \quad (\mu,\nu = 1,2,\cdots,2m,2m+1) \tag{4.153}$$

或

$$[\Gamma_{2m+1},\Gamma_\mu\Gamma_\nu] = 0 \quad (\mu,\nu = 1,2,\cdots,2m) \tag{4.154}$$

即矩阵 Γ_{2m+1}与 $\Gamma_\mu\Gamma_\nu$“互易”.

(3)

$$\begin{cases}[\Gamma_{2m+1},\underbrace{\Gamma_\mu\cdots\Gamma_\mu}_{\text{偶数个}}] = 0 \\ \Gamma_{2m+1}\underbrace{\Gamma_\mu\cdots\Gamma_\mu}_{\text{奇数个}} + \underbrace{\Gamma_\mu\cdots\Gamma_\mu}_{\text{奇数个}}\Gamma_{2m+1} = 0\end{cases} \tag{4.155}$$

2. 矩阵 Γ_μ 是 Hermitian 矩阵

由于 Pauli 矩阵(s^1,s^2,s^3)都是 Hermitian(厄密)矩阵,因而 Γ_μ 也是 Hermitian 矩阵,即

$$\Gamma_\mu^\dagger = \Gamma_\mu \quad (\mu = 1,2,\cdots,2m) \tag{4.156}$$

3. 讨论

(1) 由(4.148)式所定义的 $2^m\times2^m$ 阶 Γ_μ 矩阵具有普遍的意义.实际上,任何一个 $2^m\times2^m$ 阶矩阵都可以表示成“单位矩阵”和 Γ_μ 矩阵以及它们之间的“乘积”$\Gamma_\mu\Gamma_\nu,\Gamma_\mu\Gamma_\nu\Gamma_\lambda$ 等等的“线性组合”.例如,当 $m=1$ 时,由(4.149)式可定义两个 2×2 矩阵 $\Gamma_1=s^3$ 和 $\Gamma_2=s^2$,于是

$$\begin{cases}s^1 = \mathrm{i}(s^3s^2) = -\mathrm{i}(\Gamma_1\Gamma_2) \\ s^2 = \Gamma_2 \\ s^3 = \Gamma_1\end{cases} \tag{4.157}$$

又如,当 $m=2$ 时,由(4.149)式可定义 4 个 Dirac 矩阵 $\gamma_\mu(\mu=1,2,3,4)$,即

$$\gamma_1 = \begin{pmatrix}0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\1&0&0&0\end{pmatrix} = \Gamma_5$$

$$\gamma_2 = \begin{pmatrix}0&0&0&-\mathrm{i}\\0&0&\mathrm{i}&0\\0&-\mathrm{i}&0&0\\\mathrm{i}&0&0&0\end{pmatrix} = \Gamma_4$$

$$\gamma_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \Gamma_3$$

$$\gamma_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \Gamma_1 \tag{4.158}$$

再如，若设（并利用其 Hermitian）

$$\begin{cases} a_\alpha = \dfrac{1}{2}(\Gamma_{2\alpha-1} + \mathrm{i}\Gamma_{2\alpha}) \\ a_\alpha^\dagger = \dfrac{1}{2}(\Gamma_{2\alpha-1} - \mathrm{i}\Gamma_{2\alpha}) \end{cases} \tag{4.159}$$

则有

$$\begin{cases} \{a_\alpha, a_\beta\} = 0 \\ \{a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger\} = 0 \qquad (\alpha, \beta = 1, 2, \cdots, m) \\ \{a_\alpha, a_\beta^\dagger\} = \delta_{\alpha\beta} \end{cases} \tag{4.160}$$

可见$(a_\alpha, a_\alpha^\dagger)$就是“量子场论”中的 Fermi“湮灭”和“产生”算符.

在李政道先生的《统计力学》一书中也提到了以上的讨论.

(2) 作为 $2^m \times 2^m$ 阶矩阵的 Λ_1 和 Λ_2 也可以通过 Γ_μ 矩阵$(\mu = 1, 2, \cdots, 2m)$的线性组合表示出来. 这种表示被称为矩阵的 Λ_1 和 Λ_2 的“自旋表象”.

(3) 值得注意的是，必须严格区分计算方法和物理内容. 此处引入的“自旋表象”、“Hermitian 矩阵”、“湮灭”和“产生”算符等等计算方法或概念，与“Ising 模型”所要研究的铁磁体的物理学内容是两码事. 不能因为在研究过程中引入了这些计算方法或概念就认定“Ising 模型”是量子力学的. 在涉及其他物理学问题的研究时，也要注意同样的区分，保持清醒的头脑.

4. Λ_1 和 Λ_2 的“自旋表象”

(1) Λ_1 矩阵

应用(4.148)式和(4.149)式，并注意到

$$\Gamma_{2\alpha}\Gamma_{2\alpha-1} = S_\alpha^2 S_\alpha^3 = \mathrm{i}S_\alpha^1 \quad (\alpha = 1, 2, \cdots, m) \tag{4.161}$$

可将(4.146)式中的第二式化为

$$\Lambda_1 = \prod_{i=1}^{m} \exp(\theta S_i^1) = \prod_{i=1}^{m} \exp(-\mathrm{i}\theta \Gamma_{2i}\Gamma_{2i-1}) \tag{4.162}$$

(2) Λ_2 矩阵

应用(4.117)式和(4.149)式，有

$$\begin{cases}\Gamma_{2\alpha+1}\Gamma_{2\alpha} = S_\alpha^1 S_{\alpha+1}^3 S_\alpha^2 = \mathrm{i} S_\alpha^3 S_{\alpha+1}^3 \\ \Gamma_{2m+1}\Gamma_{2m} = \mathrm{i} S_m^3\end{cases} \quad (\alpha = 1,2,\cdots,m-1) \tag{4.163}$$

或

$$S_m^3 S_1^3 = \mathrm{i}\Gamma_{2m+1}\Gamma_1\Gamma_{2m} \tag{4.164}$$

将以上结果代入(4.146)式中的第三式，并利用 $S_m^3 S_1^3$ 与 $S_\alpha^3 S_{\alpha+1}^3$ 之间的“对易性”，可得

$$\begin{aligned}\Lambda_2 &= \exp(\beta J S_m^3 S_1^3)\left[\prod_{i=1}^{m}\exp(\beta J S_i^3 S_{i+1}^3)\right] \\ &= \exp(\mathrm{i}\beta J\Gamma_{2m+1}\Gamma_1\Gamma_{2m})\left[\prod_{i=1}^{m}\exp(-\mathrm{i}\beta J\Gamma_{2i+1}\Gamma_{2i})\right]\end{aligned} \tag{4.165}$$

(3) 无磁场 $\Lambda = \Lambda_1\Lambda_2$ 矩阵

无磁场 $\Lambda = \Lambda_1\Lambda_2$ 矩阵为

$$\begin{aligned}\Lambda &= \Lambda_1\Lambda_2 \\ &= \exp(\mathrm{i}\varphi\Gamma_{2m+1}\Gamma_1\Gamma_{2m})\left[\prod_{i=1}^{m}\exp(-\mathrm{i}\varphi\Gamma_{2i+1}\Gamma_{2i})\right] \\ &\quad\cdot\left[\prod_{i=1}^{m}\exp(-\mathrm{i}\theta\Gamma_{2i}\Gamma_{2i-1})\right]\end{aligned} \tag{4.166}$$

式中

$$\begin{cases}\varphi = \beta J \\ \theta = \tanh^{-1}[\exp(-2\varphi)]\end{cases} \quad (J > 0) \tag{4.167}$$

利用(4.152)式，可知

$$\begin{aligned}\exp(\mathrm{i}\varphi\Gamma_{2m+1}\Gamma_1\Gamma_{2m}) &= \left[\frac{1}{2}(1+\Gamma_{2m+1}) + \frac{1}{2}(1-\Gamma_{2m+1})\right] \\ &\quad\cdot(\cosh\varphi + \mathrm{i}\Gamma_{2m+1}\Gamma_1\Gamma_{2m}\sinh\varphi) \\ &= \frac{1}{2}(1+\Gamma_{2m+1})(\cosh\varphi + \mathrm{i}\Gamma_1\Gamma_{2m}\sinh\varphi) \\ &\quad+ \frac{1}{2}(1-\Gamma_{2m+1})(\cosh\varphi - \mathrm{i}\Gamma_1\Gamma_{2m}\sinh\varphi) \\ &= \frac{1}{2}(1+\Gamma_{2m+1})\exp(\mathrm{i}\varphi\Gamma_1\Gamma_{2m}) \\ &\quad+ \frac{1}{2}(1-\Gamma_{2m+1})\exp(-\mathrm{i}\varphi\Gamma_1\Gamma_{2m})\end{aligned} \tag{4.168}$$

于是

$$\Lambda = \frac{1}{2}(1+\Gamma_{2m+1})\Lambda^{+} + \frac{1}{2}(1-\Gamma_{2m+1})\Lambda^{-} \tag{4.169}$$

式中

$$\Lambda^{\pm} = \exp(\pm i\varphi\Gamma_1\Gamma_{2m})\left[\prod_{i=1}^{m-1}\exp(-i\varphi\Gamma_{2i+1}\Gamma_{2i})\right]\cdot\left[\prod_{i=1}^{m}\exp(-i\theta\Gamma_{2i}\Gamma_{2i-1})\right] \tag{4.170}$$

在上述(4.169)式中,涉及3个矩阵 Γ_{2m+1},Λ^+ 和 Λ^-. 由(4.155)式可知,Γ_{2m+1} 分别与 Λ^+ 和 Λ^-"对易",即

$$[\Gamma_{2m+1}, \Lambda^{\pm}] = 0 \tag{4.171}$$

或

$$[(1+\Gamma_{2m+1})\Lambda^+, (1-\Gamma_{2m+1})\Lambda^-] = 0 \tag{4.172}$$

这表明,(4.169)式等号右边两项能同时对角化.

4.4.5 矩阵 Γ_{2m+1} 对角化的表象

为了求得 Λ 矩阵的本征值,必须使得矩阵 Γ_{2m+1},Λ^+ 和 Λ^- 同时对角化. 为此,可以先将矩阵 Γ_{2m+1} 对角化,然后得到矩阵 Λ^+ 和 Λ^- 在 Γ_{2m+1} 对角化表象中的表示,再对矩阵 Λ^+ 和 Λ^- 的性质作一般性的讨论.

设有"相似变换矩阵"R,可以使矩阵 Γ_{2m+1} 对角化变为 $\widetilde{\Gamma}_{2m+1}$,即

$$\widetilde{\Gamma}_{2m+1} = R\Gamma_{2m+1}R^{-1} \tag{4.173}$$

因为 $(\Gamma_{2m+1})^2=1$,矩阵 Γ_{2m+1} 的本征值等于 ±1,又因为

$$\Gamma_{2m+1} = \underbrace{s^1 \otimes s^1 \otimes \cdots \otimes s^1}_{m\text{个}} \tag{4.174}$$

所以

$$\widetilde{\Gamma}_{2m+1} = \underbrace{s^3 \otimes s^3 \otimes \cdots \otimes s^3}_{m\text{个}} \tag{4.175}$$

选择"相似变换矩阵"R,使得 $\widetilde{\Gamma}_{2m+1}$ 具有如下形式:

$$\widetilde{\Gamma}_{2m+1} = \begin{pmatrix} 1 & & & & & & & 0 \\ & 1 & & & & & & \\ & & \ddots & & & & & \\ & & & 1 & & & & \\ & & & & -1 & & & \\ & & & & & -1 & & \\ & & & & & & \ddots & \\ 0 & & & & & & & -1 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{4.176}$$

式中,"恒等符号"右边的"矩阵元"±1 表示 $2^{m-1}\times2^{m-1}$ 阶矩阵.

将此"相似变换矩阵"R 作用于(4.163)式,得到

$$R\Lambda R^{-1} = \widetilde{\Lambda} = \frac{1}{2}(1+\widetilde{\Gamma}_{2m+1})\widetilde{\Lambda}^+ + \frac{1}{2}(1-\widetilde{\Gamma}_{2m+1})\widetilde{\Lambda}^- \tag{4.177}$$

式中

$$\widetilde{\Lambda}^{\pm} = R\Lambda^{\pm} R^{-1} \tag{4.178}$$

由于 $\widetilde{\Gamma}_{2m+1}$ 与 $\widetilde{\Lambda}^{\pm}$ 是“互易”的，因而 $\widetilde{\Lambda}^{\pm}$ 必取如下形式的矩阵：

$$\widetilde{\Lambda}^{\pm} = \begin{pmatrix} A^{\pm} & 0 \\ 0 & B^{\pm} \end{pmatrix} \tag{4.179}$$

式中 $A^{\pm}$ 和 $B^{\pm}$ 都是 $2^{m-1} \times 2^{m-1}$ 阶矩阵，但不一定是对角化的.

容易看出，$\frac{1}{2}(1+\Gamma_{2m+1})$“湮没”$B$，而$\frac{1}{2}(1-\Gamma_{2m+1})$“湮没”$A$，即

$$\begin{cases} \frac{1}{2}(1 + \Gamma_{2m+1})\widetilde{\Lambda}^{+} = \begin{pmatrix} A^{+} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \frac{1}{2}(1 - \Gamma_{2m+1})\widetilde{\Lambda}^{-} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & B^{-} \end{pmatrix} \end{cases} \tag{4.180}$$

于是得到

$$\widetilde{\Lambda} = \begin{pmatrix} A^{+} & 0 \\ 0 & B^{-} \end{pmatrix} \tag{4.181}$$

讨论：

(1) 为了使 Λ 对角化，只要使 $\widetilde{\Lambda}$ 对角化就行了. 而为了使 $\widetilde{\Lambda}$ 对角化，只要使(4.180)式所表示的矩阵分别对角化就可以了.

(2) 显而易见，每个对角化以后的(4.180)式分别给出了 2^{m-1}个“非零的”“本征值”，两者合起来就会给出 $\widetilde{\Lambda}$ 的 2^m 个“本征值”. 这正是所需要的解.

(3) 为了求得(4.180)式的对角化矩阵，首先必须使 Λ^{+} 和 Λ^{-} 分别独立地进行对角化. 对角化以后 $\widetilde{\Lambda}^{\pm}$ 将分别给出 2^m 个“本征值”(加起来共有 2^{m+1}个)，并从中挑选出合适的 2^m 个“本征值”.

(4) 可以证明，当 $N = m \times n \to \infty$时(即$\left.\begin{matrix} m \\ n \end{matrix}\right\} \to \infty$时)，若知道 $\widetilde{\Lambda}^{\pm}$ 的“本征值”，则可以确定 Λ 的最大“本征值”，而 Λ 的最大“本征值”正是计算“配分函数”$Z^{U}(\beta, 0)$所必须的.

(5) 但是，从 $\widetilde{\Lambda}^{\pm}$ 的全部“本征值”中挑选出满足(4.180)式的“本征值”的操作并非是必须的.

(6) 由于 $\widetilde{\Lambda}^{\pm}$ 的“本征值”分别等于 Λ^{+} 和 Λ^{-} 的“本征值”，所以先讨论 Λ^{+} 和 Λ^{-} 的对角化.

4.4.6 转动矩阵 ω 的自旋表象及其本征值

1. 转动矩阵 $\omega_{\mu\nu}$

设在 $2m$ 维空间中，有一个 $2m \times 2m$ 秩的转动矩阵 $\omega_{\mu\nu}$，使得(用 Einstein 求和

约定）

$$\Gamma'_\mu = \omega_{\mu\nu}\Gamma_\nu \quad (\mu,\nu = 1,2,\cdots,2m) \tag{4.182}$$

式中转动矩阵 $\omega_{\mu\nu}$ 是“正交”的，即

$$\omega_{\mu\lambda}\omega_{\lambda\nu} = \delta_{\mu\nu} \tag{4.183}$$

将(4.182)式写成矩阵的形式，就是

$$\begin{pmatrix} \Gamma'_1 \\ \Gamma'_2 \\ \vdots \\ \Gamma'_{2m} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega_{11} & \omega_{12} & \cdots & \omega_{1,2m} \\ \omega_{21} & \omega_{22} & \cdots & \omega_{2,2m} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \omega_{2m,1} & \omega_{2m,2} & \cdots & \omega_{2m,2m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \vdots \\ \Gamma_{2m} \end{pmatrix} \tag{4.184}$$

例如，当 $m=1$ 时，有

$$\begin{pmatrix} \Gamma'_1 \\ \Gamma'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \end{pmatrix} \tag{4.185}$$

又如，在一个 $2m$ 维空间中的二维 $\mu-\nu$ 平面里转过 θ 角，就有

$$\begin{pmatrix} \Gamma'_\mu \\ \Gamma'_\nu \\ \Gamma'_\lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_\mu \\ \Gamma_\nu \\ \Gamma_\lambda \end{pmatrix} \tag{4.186}$$

式中 θ 角可以是一个“复数”.

若用 $\omega(\mu\nu|\theta)$ 表示(4.182)式中的转动矩阵 $\omega_{\mu\nu}$，则

$$\omega(\mu\nu|\theta) = \begin{pmatrix}
1 & & 0 & (\mu\text{列}) & & & (\nu\text{列}) & & & \\
 & \ddots & & & 0 & & & 0 & & \\
0 & & 1 & & & & & & & \\
(\mu\text{行}) & & & \cos\theta & & & \sin\theta & & & (\mu\text{行}) \\
 & & & & 1 & 0 & & & & \\
 & 0 & & & \ddots & & & 0 & & \\
 & & & & 0 & 1 & & & & \\
(\nu\text{行}) & & & -\sin\theta & & & \cos\theta & & & (\nu\text{行}) \\
 & & & & & & & 1 & & \\
 & 0 & & & 0 & & & & \ddots & \\
 & & & (\mu\text{列}) & & & (\nu\text{列}) & & & 1
\end{pmatrix} \tag{4.187}$$

容易验证

$$\begin{cases} \omega(\mu\nu|\theta) = \omega(\nu\mu|-\theta) \\ \omega^{\mathrm{T}}(\mu\nu|\theta)\omega(\nu\mu|\theta) = 1 \end{cases} \tag{4.188}$$

式中 ω^{T} 是 ω 的“转置”矩阵.

由(4.182)式和(4.183)式，可知：

$$\begin{cases} \Gamma'_\mu \Gamma'_\nu + \Gamma'_\nu \Gamma'_\mu = 2\delta_{\mu\nu} \\ \Gamma'_{2m+1} = (+\mathrm{i})^m \Gamma'_1 \Gamma'_2 \cdots \Gamma'_{2m} \quad (\mu, \nu = 1, 2, \cdots, 2m, 2m+1) \\ \Gamma'_{2m+1} = (\det \omega) \Gamma_{2m+1} \end{cases} \tag{4.189}$$

式中 $\det \omega = |\omega_{\mu\nu}|$ 是转动矩阵 $\omega_{\mu\nu}$ 的“行列式”.

2. 自旋表象 $S_{\mu\nu}(\theta)$

Γ'_μ 和 Γ_μ 之间的变换，也可以写成“相似变换”的形式：

$$\Gamma'_\mu = S(\omega) \Gamma_\mu S^{-1}(\omega) \tag{4.190}$$

式中 $S(\omega)$ 是 $2^m \times 2^m$ 阶矩阵. 联立(4.190)式和(4.182)式，有

$$S(\omega) \Gamma_\mu S^{-1}(\omega) = \omega_{\mu\nu} \Gamma_\nu \tag{4.191}$$

此外，若 ω_1 和 ω_2 是两个独立的转动，则 $\omega_1 \omega_2$ 就是一个“复合”转动，因而

$$S(\omega_1 \omega_2) = S(\omega_1) S(\omega_2) \tag{4.192}$$

(4.191)式和(4.192)式表明 $S(\omega)$ 与转动矩阵 $\omega_{\mu\nu}$ 之间存在一定的对应关系，但 $S(\omega)$ 的形式并不唯一.

可以将 ω 称为 $2m$ 维空间中 Γ 矢量的转动. 当 Γ_μ 取为(4.149)式的形式时，就称 $S_{\mu\nu}(\theta)$ 为这种转动“自旋表象”.

引理 1　若用 $\omega(\mu\nu|\theta)$ 表示 $2m$ 维空间中的二维 $\mu-\nu$ 平面里转过 θ 角，而用 $S_{\mu\nu}(\theta)$ 表示为这种转动“自旋表象”，则

$$\omega(\mu\nu|\theta) \leftrightarrow S_{\mu\nu}(\theta) = \exp\left(-\frac{1}{2}\theta \Gamma_\mu \Gamma_\nu\right) \tag{4.193}$$

引理 1 的证明　当 $\mu \neq \nu$ 时，由“反对易关系”(4.148)式可知，

$$\Gamma_\mu \Gamma_\nu = -\Gamma_\nu \Gamma_\mu$$

或

$$(\Gamma_\mu \Gamma_\nu)^2 = \Gamma_\mu \Gamma_\nu \Gamma_\mu \Gamma_\nu = -1$$

即

$$(\mathrm{i}\Gamma_\mu \Gamma_\nu)^2 = 1 \tag{4.194}$$

利用(4.119)式，有

$$S_{\mu\nu}(\theta) = \exp\left(-\frac{1}{2}\theta \Gamma_\mu \Gamma_\nu\right) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - \Gamma_\mu \Gamma_\nu \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{4.195}$$

又由

$$\exp\left(\frac{1}{2}\theta \Gamma_\mu \Gamma_\nu\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\theta \Gamma_\mu \Gamma_\nu\right) = \exp\left[\frac{1}{2}\theta(\Gamma_\mu \Gamma_\nu + \Gamma_\nu \Gamma_\mu)\right] = 1 \quad (\mu \neq \nu \text{ 时})$$

有

$$S_{\mu\nu}^{-1}(\theta) = \exp\left(\frac{1}{2}\theta \Gamma_\mu \Gamma_\nu\right) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + \Gamma_\mu \Gamma_\nu \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{4.196}$$

由于(4.194)式，即 $(\Gamma_\mu \Gamma_\nu)(\Gamma_\nu \Gamma_\mu) = 1$，因而有

$$\begin{cases} S_{\mu\nu}(\theta)\Gamma_\lambda S_{\mu\nu}^{-1}(\theta) = \Gamma_\lambda \\ S_{\mu\nu}(\theta)\Gamma_\mu S_{\mu\nu}^{-1}(\theta) = \Gamma_\mu\cos\theta + \Gamma_\nu\sin\theta \qquad \left(\lambda \neq \begin{cases}\mu \\ \nu\end{cases}\right) \\ S_{\mu\nu}(\theta)\Gamma_\nu S_{\mu\nu}^{-1}(\theta) = -\Gamma_\mu\sin\theta + \Gamma_\nu\cos\theta \end{cases} \tag{4.197}$$

这正是 $\omega(\mu\nu|\theta)$的物理含义.

另外,注意到:当 θ 是"实数"时,$S_{\mu\nu}(\theta)$是"幺正矩阵";当 θ 是"复数"时,$S_{\mu\nu}(\theta)$是"Hermitian(厄密)矩阵".

引理 2　若"转动矩阵"ω 的"本征值"是 1($2m-2$ 重"简并")和 $\exp(\pm i\theta)$(不"简并"),则其"自旋表象"$S_{\mu\nu}(\theta)$的"本征值"是 $\exp\left(\pm\frac{i\theta}{2}\right)$(每个都是 2^{m-1}重"简并"的).

引理 2 的证明　(1) 先证引理 2 的第一部分内容

因为 $\omega(\mu\nu|\theta)$有 $2m-2$ 重"简并"的"本征值"1(参阅(4.187)式),而矩阵

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

的"本征值"方程是

$$\begin{vmatrix} \cos\theta-\lambda & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta-\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 2\lambda\cos\theta + 1 = 0$$

所以,"本征值"是

$$\lambda_{1,2} = \cos\theta \pm i\sin\theta = \exp(\pm i\theta) \tag{4.198}$$

(2) 再证引理 2 的第二部分内容

因为 $S_{\mu\nu}(\theta)$的"本征值"与"表象"无关,所以可以任意选择"自旋表象"中已经"对角化"的 $\Gamma_\mu\Gamma_\nu$ 作为证明的基础.若选

$$\begin{cases} \Gamma_\mu = S_1^3 S_2^1 \\ \Gamma_\nu = S_1^3 S_2^2 \end{cases}$$

则

$$\Gamma_\mu\Gamma_\nu = S_2^1 S_2^2 = iS_2^3 = s^0 \otimes \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \otimes s^0 \otimes \cdots \otimes s^0$$

故

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu}(\theta) &= \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - \Gamma_\mu\Gamma_\nu\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ &= s^0 \otimes \begin{bmatrix} \exp\left(-\frac{i\theta}{2}\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(\frac{i\theta}{2}\right) \end{bmatrix} \otimes s^0 \otimes \cdots \otimes s^0 \end{aligned}$$

$$
= \begin{pmatrix} \exp\left(-\frac{\mathrm{i}\theta}{2}\right) & & & & & 0 \\ & \ddots & & & & \\ & & \exp\left(\frac{\mathrm{i}\theta}{2}\right) & & & \\ & & & \exp\left(-\frac{\mathrm{i}\theta}{2}\right) & & \\ & & & & \ddots & \\ 0 & & & & & \exp\left(\frac{\mathrm{i}\theta}{2}\right) \end{pmatrix} \tag{4.199}
$$

于是,“自旋表象”$S_{\mu\nu}(\theta)$的“本征值”是 $\exp\left(\pm\frac{\mathrm{i}\theta}{2}\right)$,而且每个都是 2^{m-1} 重“简并”的.

引理 3 若“转动矩阵”ω 是 m 个“互易的”平面转动的乘积,即

$$
\omega = (\alpha\beta|\theta_1)\omega(\gamma\delta|\theta_2)\cdot\cdots\cdot\omega(\mu\nu|\theta_m)
$$

式中$\{\alpha\beta\}\cdots\{\mu\nu\}=1,2,\cdots,2m$ 两两组合,而 $\theta_1,\theta_2,\cdots,\theta_m$ 可以是复数.则由引理 1 和引理 2 可知:

(1) 存在 $\omega(\mu\nu|\theta)\leftrightarrow S_{\mu\nu}(\theta)$的“对应关系”,故

$$
S_{\alpha\beta\cdots\mu\nu}(\theta) = \exp\left(-\frac{\theta_1}{2}\Gamma_\alpha\Gamma_\beta\right)\cdot\exp\left(-\frac{\theta_2}{2}\Gamma_\gamma\Gamma_\delta\right)\cdot\cdots\cdot\exp\left(-\frac{\theta_m}{2}\Gamma_\mu\Gamma_\nu\right) \tag{4.200}
$$

(2) ω 的 $2m$ 个“本征值”为

$$
\lambda_{1,2,\cdots,2m} = \exp(\pm\mathrm{i}\theta_1),\exp(\pm\mathrm{i}\theta_2),\cdots,\exp(\pm\mathrm{i}\theta_m) \tag{4.201}
$$

(3) $S_{\alpha\beta\cdots\mu\nu}(\theta)$的 2^m 个“本征值”为

$$
\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{2}(\pm\theta_1\pm\theta_2\pm\cdots\pm\theta_m)\right] \tag{4.202}
$$

式中“±”号可以任意地选择(共有 2^m 个选择方式).

4.4.7 Λ^+和 Λ^-的本征值

1. $\omega^\pm$ 矩阵

比较(4.164)式和上述引理 3,可知矩阵 Λ^+ 和 Λ^- 都是转动的“自旋表象”.为了求得 Λ^+ 和 Λ^- ($2m\times 2m$ 秩)的“本征值”,必先求得与(4.164)式相对应的转动($2m\times 2m$ 秩)的“本征值”,即

$$
\Lambda^\pm \leftrightarrow \omega^\pm
$$

由(4.170)式,转动矩阵为

$$
\omega^\pm = \omega(1,2m|\pm 2\mathrm{i}\varphi)\left[\prod_{i=1}^{m-1}\omega(2i+1,2i|-2\mathrm{i}\varphi)\right]\cdot\left[\prod_{i=1}^{m}\omega(2i,2i-1|-2\mathrm{i}\theta)\right] \tag{4.203}
$$

式中 $\omega(\mu\nu|\alpha)=\omega(\nu\mu|-\alpha)$是在$\mu-\nu$平面中转过$\alpha$角时的“平面转动”，其矩阵形式如(4.187)式所示.

由转动矩阵的性质可知，

$$\omega^{\pm} = \chi\Omega^{\pm}\chi^{-1} \tag{4.204}$$

式中

$$\begin{cases} \chi = \sqrt{\prod_{i=1}^{m}\omega(2i,2i-1|-2i\theta)} = \prod_{i=1}^{m}\omega(2i,2i-1|-i\theta) \\ \quad = \omega(1,2|i\theta)\omega(3,4|i\theta)\cdots\omega(2m-1,2m|i\theta) \\ \Omega^{\pm} = \omega(1,2m|\pm 2i\varphi)[\omega(2,3|2i\varphi)\omega(4,5|2i\varphi)\cdots\omega(2m-2,2m-1|2i\varphi)] \end{cases} \tag{4.205}$$

应用(4.187)式，(4.205)式的“矩阵形式”分别是

$$\begin{cases} \chi = \begin{pmatrix} J & & & 0 \\ & J & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & J \end{pmatrix} \\ \Omega^{\pm} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & \cdots & 0 & \mp b \\ 0 & K & & & 0 & 0 \\ 0 & & K & & & 0 \\ \vdots & & & \ddots & & \vdots \\ 0 & 0 & & & K & 0 \\ \mp b & 0 & 0 & \cdots & 0 & a \end{pmatrix} \end{cases} \tag{4.206}$$

式中

$$\begin{cases} \begin{cases} a = \cosh(2\varphi) \\ b = \mathrm{i}\sinh(2\varphi) \end{cases} \\ J = \begin{pmatrix} \cosh\theta & \mathrm{i}\sinh\theta \\ -\mathrm{i}\sinh\theta & \cosh\theta \end{pmatrix} \\ K = \begin{pmatrix} \cosh(2\varphi) & \mathrm{i}\sinh(2\varphi) \\ -\mathrm{i}\sinh(2\varphi) & \cosh(2\varphi) \end{pmatrix} \end{cases} \tag{4.207}$$

用直接的“矩阵乘法”，可以得到

$$
\omega^{\pm}=\begin{pmatrix}
A & B & 0 & & & & \mp B^{*} \\
B^{*} & A & B & & & 0 & \\
0 & B^{*} & A & \ddots & & & \\
 & & \ddots & \ddots & \ddots & & \\
 & & & \ddots & A & B & 0 \\
 & 0 & & & B^{*} & A & B \\
\mp B & & & & 0 & B^{*} & A
\end{pmatrix} \tag{4.208}
$$

式中 A 和 B 都是 2×2 秩矩阵，B^{*} 是 B 的“Hermitian(厄密)共轭矩阵”，分别等于

$$
\begin{cases}
A=\begin{pmatrix} g & -\mathrm{i}h \\ \mathrm{i}h & g \end{pmatrix} \\
B=\begin{pmatrix} -\dfrac{l}{2} & \mathrm{i}l \\ -\mathrm{i}f & -\dfrac{l}{2} \end{pmatrix} \\
B^{*}=\begin{pmatrix} -\dfrac{l}{2} & \mathrm{i}f \\ -\mathrm{i}l & -\dfrac{l}{2} \end{pmatrix}
\end{cases} \tag{4.209}
$$

而

$$
\begin{cases}
l=\sinh(2\theta)\sinh(2\varphi) \\
f=\cosh(2\theta)\sinh(2\varphi) \\
g=\cosh(2\theta)\cosh(2\varphi) \\
h=\sinh(2\theta)\cosh(2\varphi)
\end{cases} \tag{4.210}
$$

2. $\omega^{\pm}$ 矩阵的本征值方程

设 $\omega^{\pm}$ 的“本征矢”为

$$
\psi=\begin{pmatrix} zu \\ z^{2}u \\ \vdots \\ z^{m}u \end{pmatrix} \tag{4.211}
$$

式中 z 是一个待定常数，u 是二分量矢量：

$$
u=\begin{pmatrix} u_{1} \\ u_{2} \end{pmatrix} \tag{4.212}
$$

将其代入“本征值方程”：

$$
\omega^{\pm}\psi=\lambda\psi \tag{4.213}
$$

得到

$$\begin{cases}(zA + z^2B \mp z^mB^*)u = z\lambda u \\ (z^2A + z^3B + zB^*)u = z^2\lambda u \\ (z^2A + z^4B + z^2B^*)u = z^3\lambda u \\ \vdots \\ (z^{m-1}A + z^mB + z^{m-2}B^*)u = z^{m-1}\lambda u \\ (z^mA \mp zB + z^{m-1}B^*)u = z^m\lambda u\end{cases} \tag{4.214}$$

在(4.214)式中，从第二式至第 $m-1$ 式都是一样的，故独立的方程式只有 3 个：

$$\begin{cases}(A + zB \mp z^{m-1}B^*)u = \lambda u \\ (A + zB + z^{-1}B^*)u = \lambda u \\ (A \mp z^{1-m}B + z^{-1}B^*)u = \lambda u\end{cases} \tag{4.215}$$

可以看出，若设

$$z^m = \mp 1 \tag{4.216}$$

则(4.215)式中的 3 个方程化为同一个方程

$$(A + zB + z^{-1}B^*)u = \lambda u \tag{4.217}$$

在(4.216)式中，"$\mp$"符号是与 $\omega^{\pm}$ 对应的，即

$$z_k = \exp\left(\frac{\mathrm{i}\pi k}{m}\right) \quad \left(k = \begin{cases}\underbrace{1,3,5,\cdots,2m-1}_{m个}(对应于\ \omega^+) \\ \underbrace{0,2,4,\cdots,2m-2}_{m个}(对应于\ \omega^-)\end{cases}\right) \tag{4.218}$$

对应于每个 k，有 1 个 z_k，有 2 个"本征值"λ_k."本征值方程"是

$$(A + z_kB + z_k^{-1}B^*)u = \lambda_k u \tag{4.219}$$

换言之，ω^+ 和 ω^- 各有 $2m$ 个"本征值".

3. $\omega^{\pm}$ 矩阵的本征值

由于

$$A + z_kB + z_k^{-1}B^* = A + B\exp\left(\frac{\mathrm{i}\pi k}{m}\right) + B^*\exp\left(-\frac{\mathrm{i}\pi k}{m}\right)$$

$$= \begin{pmatrix} g - l\cos\left(\frac{\pi k}{m}\right) & -\mathrm{i}\left[h - l\cos\left(\frac{\pi k}{m}\right)\right] \\ \mathrm{i}\left[h - f\cos\left(\frac{\pi k}{m}\right)\right] & g - l\cos\left(\frac{\pi k}{m}\right)\end{pmatrix} \tag{4.220}$$

因而，"本征值"λ_k 由如下方程确定：

$$\det\left|\lambda_k - \left[A + B\exp\left(\frac{\mathrm{i}\pi k}{m}\right) + B^*\exp\left(-\frac{\mathrm{i}\pi k}{m}\right)\right]\right| = 0 \tag{4.221}$$

即满足方程

$$\lambda_k^2 - 2\lambda_k\cos\gamma_k + 1 = 0 \tag{4.222}$$

式中 γ_k 由下式确定：

$$\cosh\gamma_k = \cosh(2\varphi)\cosh(2\theta) - \cos\left(\frac{\pi k}{m}\right)\sinh(2\varphi)\sinh(2\theta) \tag{4.223}$$

方程(4.222)式的解是

$$\lambda_k = \exp(\pm\gamma_k) \quad \left(k = \begin{cases} \underbrace{1,3,5,\cdots,2m-1}_{m\text{个}}(\text{对应于 } \omega^+) \\ \underbrace{0,2,4,\cdots,2m-2}_{m\text{个}}(\text{对应于 } \omega^-) \end{cases} \right) \tag{4.224}$$

4. $\boldsymbol{\Lambda}^+$ 和 $\boldsymbol{\Lambda}^-$ 的本征值

应用前面的引理 3 即可得到 Λ^+ 和 Λ^- 的本征值为

$$\begin{cases} \Lambda^+ \text{ 的本征值}:\exp\left[\frac{1}{2}(\pm\gamma_1 \pm \gamma_3 \pm \cdots \pm \gamma_{2m-1})\right] \\ \Lambda^- \text{ 的本征值}:\exp\left[\frac{1}{2}(\pm\gamma_0 \pm \gamma_2 \pm \cdots \pm \gamma_{2m-2})\right] \end{cases} \tag{4.225}$$

式中“±”符号可独立地选择，共有 2^m 种可能的选择.

5. 讨论

(1) 由(4.223)式可看出

$$\gamma_k = \gamma_{2m-k} \quad (1 \leqslant k \leqslant 2m-1) \tag{4.226}$$

换言之，

$$\begin{cases} \gamma_1 = \gamma_{2m-1} \\ \gamma_2 = \gamma_{2m-2} \\ \cdots \\ \gamma_{m-1} = \gamma_{m+1} \end{cases} \tag{4.227}$$

(2) 此外，因为

$$\frac{\partial\gamma_k}{\partial k} = \left(\frac{\pi}{m}\right)\sin\left(\frac{\pi k}{m}\right)\sinh^{-1}\gamma_k\sinh(2\varphi)\sinh(2\theta) \tag{4.228}$$

其中当 $0 \leqslant k < m$ 时，由于 $\begin{cases}\varphi > 0 \\ \theta > 0\end{cases}$，因而 $\frac{\partial\gamma_k}{\partial k} > 0$. 所以

$$\gamma_0 < \gamma_1 < \gamma_2 < \cdots < \gamma_m \tag{4.229}$$

(3) 由(4.223)式可知，当 $k = 0$ 时，

$$\gamma_0 = 2(\varphi - \theta) \tag{4.230}$$

其中

$$\begin{cases} \varphi = \beta J > 0 \\ \theta = \tanh^{-1}[\exp(-2\beta J)] > 0 \end{cases} \tag{4.231}$$

由此可以证明

$$\sinh(2\theta)\sinh(2\varphi)=1 \tag{4.232}$$

并可得到

$$\begin{cases} T\to 0\text{ 时}, \beta\to\infty, \varphi\to\infty, \theta\to 0 \\ T=T_c\text{ 时}, \varphi=\theta=\beta_c J, \gamma_0=0 \\ T>T_c\text{ 时}, \varphi<0, \gamma_0<0 \\ T<T_c\text{ 时}, \varphi>0, \gamma_0>0 \end{cases} \tag{4.233}$$

式中 T_c 是“临界温度”，其数值满足下列方程：

$$\sinh(2\beta_c J)\equiv\sinh\left(\frac{2J}{k_B T_c}\right)=1 \tag{4.234}$$

另外，由(4.223)式和(4.232)式，可以作出 $\gamma_k(\varphi)$ 的图像：当 $m\to\infty$时，所有的曲线将连成一片.

4.4.8 Λ 的本征值及其最大本征值

1. Λ 的最大本征值

在前面已经讨论过，Λ 的“本征值”组，由 Λ^+ 和 Λ^- 的本征值中的各一半所组成. 为了确切地得到 Λ 的“本征值”，必须确定 Λ^+ 和 Λ^- 的本征值中的哪一半是应当遗弃的. 其次，因为 Λ^+ 和 Λ^- 的本征值都是正的，其“量级”为 e^m，所以 Λ 的所有“本征值”也都是正的，其“量级”也为 e^m. 第三，当 $N\to\infty$（即 $\left.\begin{matrix}m\\n\end{matrix}\right\}\to\infty$）时，为了确定自旋系统的配分函数，关键是得到 Λ 的“最大本征值”.

由(4.225)式可知

$$\begin{cases} \Lambda^+\text{ 的最大本征值}: \exp\left[\frac{1}{2}(\gamma_1+\gamma_3+\cdots+\gamma_{2m-1})\right] \\ \Lambda^-\text{ 的最大本征值}: \exp\left[\frac{1}{2}(\pm\gamma_0+\gamma_2+\cdots+\gamma_{2m-2})\right] \end{cases} \tag{4.235}$$

式中“±”符号对应于 $\gamma_0\begin{Bmatrix}<0\\>0\end{Bmatrix}$的情况. 但因为有(4.229)式，所以当 $m\to\infty$时由 $\pm\gamma_0$ 所引起的 Λ^- 的“最大本征值”的差别可以忽略不计. 同时，由于(4.229)式，Λ^+ 的“最大本征值”大于 Λ^- 的“最大本征值”，因而 Λ 的“最大本征值”是

$$\lambda_{\max}=\exp\left[\frac{1}{2}(\gamma_1+\gamma_3+\cdots+\gamma_{2m-1})\right] \tag{4.236}$$

2. 关于$\lim\limits_{m\to\infty}\dfrac{\ln\lambda_{\max}}{m}$

$\lim\limits_{m\to\infty}\dfrac{\ln\lambda_{\max}}{m}$这一项来自(4.147)式. 将(4.236)式代入其中，有

$$\lim_{m\to\infty}\frac{\ln\lambda_{\max}}{m}=\lim_{m\to\infty}\frac{\gamma_1+\gamma_3+\cdots+\gamma_{2m-1}}{2m}=\lim_{m\to\infty}\left[\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{m}\gamma_{2i-1}\right] \tag{4.237}$$

设

$$\begin{cases}\gamma(\omega)\equiv \gamma_{2i-1}\\ \omega\equiv\dfrac{\pi}{m}(2i-1)\end{cases} \tag{4.238}$$

而且当 $m\to\infty$时,可将 ω 视为连续变量,即可以将“求和”换为“积分”:

$$\sum_{i=1}^{m}\gamma_{2i-1}\to\frac{m}{2\pi}\int_0^{2\pi}\gamma(\omega)\mathrm{d}\omega \tag{4.239}$$

于是,应用 $\gamma(\omega)=\gamma(2\pi-\omega)$(来自(4.226)式),便可得到

$$\lim_{m\to\infty}\frac{\ln\lambda_{\max}}{m}=\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\gamma(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi}\gamma(\omega)\mathrm{d}\omega \tag{4.240}$$

3. Helmholtz 自由能 $F(\boldsymbol{\beta},0)$和“位形积分”对数 $\ln Z^U(\boldsymbol{\beta},0)$的“显形式”

将(4.240)式代入(4.147)式,可以得到“自旋系统”单位自旋的 Helmholtz 自由能为

$$\begin{aligned}\frac{F(\beta,0)}{N}&\equiv-\frac{1}{N}\frac{\ln Z^U(\beta,0)}{\beta}\\ &=-\frac{\ln\zeta}{\beta}-\frac{1}{2\pi\beta}\int_0^{\pi}\gamma(\omega)\mathrm{d}\omega\\ &=-\frac{1}{\beta}\left\{\ln\left[2\sinh(2\beta J)\right]^{\frac{1}{2}}+\frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi}\gamma(\omega)\mathrm{d}\omega\right\}\end{aligned} \tag{4.241}$$

式中

$$\begin{cases}\zeta=\left[2\sinh(2\beta J)\right]^{\frac{1}{2}}\\ \gamma(\omega)=\cosh^{-1}\left[\cosh(2\varphi)\cosh(2\theta)-\cos\omega\sinh(2\varphi)\sinh(2\theta)\right]\end{cases} \tag{4.242}$$

上述(4.242)式中的第二式,可以利用(4.232)式和关系式

$$\begin{cases}\cosh(2\theta)=\coth(2\varphi)\\ \cosh(2\varphi)=\coth(2\theta)\end{cases}$$

可以被改写成

$$\begin{aligned}\cosh\gamma(\omega)&=\cosh(2\varphi)\coth(2\varphi)-\cos\omega\\ &=\cosh(2\theta)\coth(2\theta)-\cos\omega\end{aligned} \tag{4.243}$$

式中

$$\begin{cases}\varphi=\beta J\\ \theta=\tanh^{-1}\left[\exp(-2\beta J)\right]\end{cases} \tag{4.244}$$

换言之,“位形积分”的对数的“显形式”是

$$\ln Z^U(\beta,0) = -N\ln\left[2\sinh(2\beta J)\right]^{\frac{1}{2}} - \frac{N}{2\pi}\int_0^\pi \cosh^{-1}\{\cosh[2\tanh^{-1}(\exp(-2\beta J))] \coth[2\tanh^{-1}(\exp(-2\beta J))] - \cos\omega\}d\omega \tag{4.245}$$

4.4.9　二维 Ising 模型的热力学性质

1. 单位自旋的内能

单位自旋的内能为

$$\frac{E(\beta,0)}{N} = \frac{1}{N}\frac{\partial(\beta F)}{\partial\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left\{\ln\left[2\sinh(2\beta J)\right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2\pi}\int_0^\pi \gamma(\omega)d\omega\right\}$$

$$= -J\coth(2\beta J) - \frac{1}{2\pi}\int_0^\pi \frac{\partial\gamma(\omega)}{\partial\beta}d\omega \tag{4.246}$$

利用(4.243)式，可以计算出

$$\frac{\partial\gamma(\omega)}{\partial\beta} = \frac{2J\coth(2\beta J)[2\tanh^2(2\beta J)-1]}{\left(1-\kappa\cos\omega-\frac{1}{4}\kappa^2\sin^2\omega\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{4.247}$$

式中

$$\begin{cases}\kappa = \dfrac{2\sinh(2\beta J)}{\cosh^2(2\beta J)} = \dfrac{4\eta(1-\eta^2)}{(1+\eta^2)^2} \\ \eta = \exp(-2\beta J)\end{cases} \tag{4.248}$$

将(4.247)式和(4.248)式代入(4.246)式，得到

$$\frac{E(\beta,0)}{N} = -J\coth(2\beta J)\left\{1+\frac{2}{\pi}[2\tanh^2(2\beta J)-1]K_1(\kappa)\right\} \tag{4.249}$$

式中 $K_1(\kappa)$是第一类“椭圆积分”：

$$K_1(\kappa) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-\kappa^2\sin^2\varphi}} \tag{4.250}$$

第一类“椭圆积分”$K_1(\kappa)$的数值可以直接查表求得.

若设“补模”为

$$\kappa' = 2\tanh^2(2\beta J) - 1 \tag{4.251}$$

则由(4.248)式有

$$\kappa^2 + (\kappa')^2 = 1 \tag{4.252}$$

讨论：

(1) 对(4.249)式可以作一定性的分析. 当其中的 $\kappa = 0$ 时（$\kappa = 0$ 时 $\beta = 0$，

$T\to\infty$，这对讨论"相变"毫无意义）和 $\kappa=1$ 时（尽管"椭圆积分"$K_1(\kappa)$ 在 $\kappa=1$ 处具有"奇异性"，但 $[2\tanh^2(2\beta J)-1]$ 与"椭圆积分"$K_1(\kappa)$ 的乘积等于零)，单位自旋在 $B=0$ 条件下的内能可以被简写为

$$\frac{E(\beta,0)}{N}=\begin{cases}-2J\tanh(2\beta J)\\ -J\coth(2\beta J)\end{cases}\quad \left(\text{当 }\kappa=\begin{cases}0\\1\end{cases}\text{时}\right) \tag{4.253}$$

式中 $\kappa=0$ 时的情况类似于"Heaviside 阶跃函数"的解，但在物理上正如上面所说，不是所需要的．而在 $\kappa=1$ 时的情况下，$\coth(2\beta J)$ 是连续函数（$\coth(2\beta J)$ 的"奇异点"在 $\beta=0$ 处，亦即 $T\to\infty$ 处（它所对应的是 $\kappa=0$，而不是 $\kappa=1$）)，这对讨论"相变"同样没有什么意义．因此，(4.253) 式中 $\tanh(2\beta J)$ 和 $\coth(2\beta J)$ 这两个函数的"奇异性"或"突变性"（如 4.1 节中所说的），要么不在"相变"所讨论的定义域内，要么在物理上毫无意义，甚至两者都有．

(2) 在 (4.249) 式中其实涉及两种"奇异性"．其一是 $\tanh(2\beta J)$ 和 $\coth(2\beta J)$ 这两个函数的"奇异性"，其二是"椭圆积分"$K_1(\kappa)$ 函数的"奇异性"．二维 Ising 模型的精确解主要是看 $K_1(\kappa)$ 函数的"奇异性"，它可以被用来描述"相变"．然而，在单位自旋在 $B=0$ 条件下的内能的表达式 $\frac{E(\beta,0)}{N}$ 中是看不出 $K_1(\kappa)$ 函数的"奇异性"的，而只有在其对 β 的导数中才能看出来（参阅下面 (4.254) 式)，换言之，这种"相变"是"二级相变"．

(3) 如果以 $\tanh(2\beta J)$ 和 $\coth(2\beta J)$ 这两个函数的"奇异性"来描述"相变"，然后反推"物理系统的能谱"，并进而反推其 Hamiltonian，这当然也是允许的．但首先必须修改这两个函数，使之处在定义域内，并且在物理学上有意义．由此，可以预见的结论之一是，其最后结果肯定不会再是"Ising 模型"中的自旋之间的"非线性"相关．

(4) 当然也可以直接将单位自旋在 $B=0$ 条件下的内能写成 $\frac{E(\beta,0)}{N}\sim K_1(\kappa)$，使之成为"一级相变"，然后反推"物理系统的能谱"，并进而反推其 Hamiltonian；其最后结果同样肯定不会再是"Ising 模型"中的自旋之间的"非线性"相关．

2．单位自旋的热容量

单位自旋的"等场热容量"为

$$\begin{aligned}C_B(\beta,0)&=\frac{1}{N}\left(\frac{\partial E(\beta,0)}{\partial T}\right)_B=-\frac{k_B\beta^2}{N}\left(\frac{\partial E(\beta,0)}{\partial\beta}\right)_B\\&=\frac{2k_B}{\pi}[\beta J\coth(2\beta J)]^2\left\{2K_1(\kappa)-2E_1(\kappa)-(1-\kappa')\left[\frac{\pi}{2}+\kappa' K_1(\kappa)\right]\right\}\end{aligned} \tag{4.254}$$

式中 $E_1(\kappa)$ 是第二类"椭圆积分"：

$$E_1(\kappa)=\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sqrt{1-\kappa^2\sin^2\varphi}\,d\varphi \tag{4.255}$$

第二类“椭圆积分”$E_1(\kappa)$的数值也可以直接查表求得. 但第二类“椭圆积分”$E_1(\kappa)$不具有“奇异性”.

讨论:从(4.254)式中可以看到,“椭圆积分”$K_1(\kappa)$函数的“奇异性”(当 $\kappa=1$ 同时 $\kappa'=0$)已被“明确地”显现出来.

3. 第一类“椭圆积分”$K_1(\kappa)$的奇异性和临界温度

第一类“椭圆积分”$K_1(\kappa)$在 $\kappa=1$(或 $\kappa'=0$)处有“奇异点”(其“奇异性”与 $\tanh(2\beta J)$和 $\coth(2\beta J)$在 $\kappa=0$ 所具有的“突变性”,无论是在形态上还是在级别上都是不一样的). 由于在该点附近,有

$$\begin{cases} K_1(\kappa) \doteq \ln \dfrac{4}{\kappa} \\ \dfrac{dK_1(\kappa)}{d\kappa} \doteq \dfrac{\pi}{2} \\ E_1(\kappa) \doteq 1 \end{cases} \tag{4.256}$$

由(4.256)式可以看出,在 $\kappa=1$(或 $\kappa'=0$)处,第一类“椭圆积分”$K_1(\kappa)$趋向无穷而其斜率$\dfrac{dK_1(\kappa)}{d\kappa}$几乎成为垂线. 因而有些热力学函数如 $C_B(\beta,0)$等在 $\beta=\beta_c$(即 $T=T_c$)处有“奇异性”. “临界温度”T_c 可由下式确定:

$$2\tanh^2(2\beta_c J) = 1 \quad (\text{或} \sinh(2\beta_c J) = 1) \tag{4.257}$$

由此解出

$$\beta_c J = 0.4406868 \quad (\text{或} k_B T_c = 2.269185J) \tag{4.258}$$

注意到,(4.258)式与(4.234)式是一致的.

“临界温度”T_c 所满足的其他关系式(即,也可以从这些关系式中解出)是

$$\begin{cases} \eta_c = \exp(-2\beta_c J) = \sqrt{2}-1 \\ \cosh(2\beta_c J) = \sqrt{2} \\ \sinh(2\beta_c J) = 1 \end{cases} \tag{4.259}$$

在“临界温度”T_c 附近,单位自旋的“等场热容量”$C_B(\beta,0)$以“对数形式”趋于无穷,即

$$\begin{aligned} C_B(\beta,0) &= \frac{2k_B}{\pi}(2\beta_c J)^2\left[-\ln\left|1-\frac{T}{T_c}\right| - \ln(2\beta_c J) - \left(1+\frac{\pi}{4}\right)\right] \\ &\doteq -0.4954k_B \ln\left|1-\frac{T}{T_c}\right| + \text{const.} \end{aligned} \tag{4.260}$$

讨论:

(1) “二维 Ising 模型”的精确解否定了“平均场理论”的正确性.

① 若按照“平均场理论”计算,则“比热”或者“热容量”在“临界点”附近至多有一个有限的“跃变”. 但是根据“二维 Ising 模型”的精确解的结果,“比热”或者“热容量”在“临界点”却具有“对数型”的“奇异性”.

② 如果按照"平均场理论"计算,"自发磁化强度"$I(\beta,0)$是依"相对温度"的$\frac{1}{2}$次方(即$\beta=\frac{1}{2}$)趋于零的.但是根据杨振宁先生在1952年对"二维Ising模型"所作的精确计算来看,这个方次应当是$\frac{1}{8}$(见(4.261)式).

③ 更为重要的是,由于"二维Ising模型"的"Onsager解"在"相变点"具有"奇异性",而不是一个"解析函数",因而彻底否定了"平均场理论"的基本前提.

④ 也许会有人说,"Ising模型"的精确解是在二维情况下得到的,二维结果说不定具有特殊性,现实的三维世界说不定不是这样.但是这种猜想仅仅是一种"善良"的一厢情愿,不足为据.实际上三维统计模型的"级数展开"解表明,"平均场理论"依然不对,好不到哪里去.当然对"平均场理论"的最严厉的挑战归根到底是来自精密的实验测量.

(2) 在"临界温度"$T_c=2.269185\frac{J}{k_B}$处,"自旋系统"的单位自旋的内能$\frac{E(\beta,0)}{N}$是连续的,但单位自旋的"等场热容量"$C_B(\beta,0)$却发生了"突变",即在"临界温度"$T_c$发生的"相变"没有"潜热",但"比热"产生了"跃变".这就是"第二类相变"的一个特征.

(3) 为了证明在"临界温度"T_c确实发生了"相变",还必须讨论"长程有序"是否导致"铁磁体"的"自发磁化",即必须计算$\left.\frac{\partial F(\beta,B)}{\partial B}\right|_{B=0}$.但由于目前的讨论都是在$B=0$的前提条件下完成的,因此无法求得此导数.为了计算$\left.\frac{\partial F(\beta,B)}{\partial B}\right|_{B=0}$,必须有磁场$B$,哪怕是有一个"弱磁场"也是好的.1952年杨振宁完成了"弱磁场"下的计算,证明了单位自旋的"自发磁化"是

$$I(\beta,0)=\frac{M(\beta,0)}{N\mu_B}=\begin{cases}0\\ \left[1-\dfrac{1}{\sinh^4(2\beta J)}\right]^{\frac{1}{8}}\end{cases}$$

$$=\begin{cases}0 & (T\geqslant T_c)\\ \left\{\left[1+\dfrac{1}{\sinh^2(2\beta J)}\right]\cdot\left[1-\dfrac{1}{\sinh^2(2\beta J)}\right]\right\}^{\frac{1}{8}} & (T\leqslant T_c)\end{cases}$$

或

$$I(\beta,0)=\begin{cases}0 & (T\geqslant T_c)\\ \dfrac{(1+\eta^2)^{\frac{1}{4}}(1-6\eta^2+\eta^4)^{\frac{1}{8}}}{(1-\eta^2)^{\frac{1}{2}}} & (T\leqslant T_c)\end{cases}\tag{4.261}$$

式中"磁矩"$I(\beta,0)$以单位自旋的"磁矩"作为计量单位,因而是一个"无量纲"的量.

而 η_c 如(4.259)式所示.

(4) 将以上关于"二维 Ising 模型"精确解的结果用于"二维点阵气体",可以得到"相界曲线"方程为(见 Pathria,《统计力学》)

$$\frac{P}{k_B J} = \ln(1+\eta^2) + \frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi} \ln\left[\frac{1+\sqrt{1-\kappa^2\sin^2\varphi}}{2}\right] d\varphi \tag{4.262}$$

同时,若以下标(l)和(g)分别表示液相和气相,则两相的"比容"(即"mol 容积")分别是

$$\begin{cases} v_{(l)} = 2\left\{1 + \left[\dfrac{(1+\eta^2)(1-6\eta^2+\eta^4)^{\frac{1}{2}}}{(1-\eta^2)^2}\right]^{\frac{1}{4}}\right\}^{-1} \\ v_{(g)} = 2\left\{1 - \left[\dfrac{(1+\eta^2)(1-6\eta^2+\eta^4)^{\frac{1}{2}}}{(1-\eta^2)^2}\right]^{\frac{1}{4}}\right\}^{-1} \end{cases} \tag{4.263}$$

式中 $\eta = \exp(-2\beta J)$.

(5) "二维 Ising 模型"精确解的求解成功,再次证明了"精确解"对于认识自然现象的重要性,再次证明了数学逻辑的重要性一点也不亚于哲学思辨的重要性,再次证明了凭空想象是多么不可靠.

受到"Onsager 解"的启发,后来 M. Kac 和 J. C. Ward(Phys. Rev.,1952,88,1332)发展出了一种"组合法",该方法能够极为简单地导出"二维 Ising 模型"的"配分函数"和其他热力学性质.这种方法大大有助于阐明二维精确解的"拓扑条件",而这一"拓扑条件"在三维情况中显然是不存在的! 1960 年,C. A. Hurst 和 H. S. Green(J. Chem. Phys.,1960,33,1059)发现了研究"二维 Ising 模型"的另一种方法,其中含有利用"与反对称行列式直接有关的诸量的三角排列";此方法亦即"Pfaff 方法"(J. F. Pfaff,1765～1825).他们将这种方法直接应用于与 Ising 问题有关的"给定点阵上二聚物分子的位形"课题,并取得了成果.其详细介绍,在 E. Montroll(《Applied Combinatorial Mathmatics》, ed by E. F. Beckenbach, John Wiley, 1964)的文章中与 H. S. Green 和 C. A. Hurst(《Order-Disorder Phenomena》, InterScience Pub ,1964)的文章中有.

李政道先生在《统计力学》一书中说:"要获得磁场 $B \neq 0$ 和三维空间的解析解一直是理论物理学家的愿望,但二十多年来他们作过不少探索工作,结果都是失败的.希望不久的将来,物理学者能够解决这一问题."

杨振宁先生则在"相变和临界现象引论"一文中说:"在我看来,发现严格可解的非平庸三维经典问题或二维量子力学问题的前景,似乎还很遥远.也许三维路径组合问题也同样过于复杂了."

4.5 标度律与普适性

"标度律"的目的是为了寻找"临界指数"之间的关系,而"普适类"的目的则是寻找更为基本的"参数"以及"临界指数"与这些基本"参数"之间的关系.

有关"标度律"与"普适性"的近代研究尚在进行中,很多貌似"正确"的结论都在未定之中,因而对它们的介绍不必详细也不可能详细.

4.5.1 "临界指数"的引入和"平均场理论"的误差

在"二维 Ising 模型"中,单位自旋的"自发磁化"$I(\beta,0)$是依"相对温度"的$\frac{1}{8}$次方(即$\beta=\frac{1}{8}$)趋于零的.$\beta=\frac{1}{8}$被称为"二维 Ising 模型""相变"的"临界指数".在 van der Waals 气体等(P,v,T)系统中,根据"平均场理论"可以计算出两相 mol 体积之差随"相对温度"的$\frac{1}{2}$次方趋于零的,即$\beta=\frac{1}{2}$.$\beta=\frac{1}{2}$被称为 van der Waals 气体"相变"的"临界指数".物理学家后来在其他模型中又发现了另外一些"临界指数",不仅如此,这些"临界指数"之间还存在着确定的关系即"标度律",就同热力学中的"Gibbs 相律"一样.由"临界指数"之间的确定关系即"标度律"又引出寻找更为基本"参量"的"普适性".由于这些概念的物理学机理尚不清楚,同时至少有 1 个最基本的"参量"又迄今没有找到,因而近几十年来,统计力学中关于"临界指数"和"标度律"与"普适性"的研究已经成为一种热门和时髦.

1. 临界指数

"临界指数"的定义是(可参见(4.260)式和(4.261)式)

$$\begin{cases} C_V \propto \left|1-\frac{T}{T_c}\right|^{-\alpha} \\ M \propto \left|1-\frac{T}{T_c}\right|^{\beta} \\ \chi \propto \left|1-\frac{T}{T_c}\right|^{-\gamma} \\ B \propto M^{\delta} = \left|1-\frac{T}{T_c}\right|^{\beta\delta} \\ \xi \propto \left|1-\frac{T}{T_c}\right|^{-\nu} \\ g \propto r^{-s+2-\eta} \end{cases} \tag{4.264}$$

式中 C_V 为 $B=0$ 时的“等容热容量”(对 $B=0$ 时的“等场热容量”C_B 也有与 C_V 相同的关系式),M 为 $B=0$ 时的“磁化强度”,χ 为“磁化率”,B 为“外磁场”,ξ 作为所考察的体积的特征尺度,$g(r)$ 为 $B=0$ 时两个距离是 r 的“格点”之间的“自旋-自旋关联函数”. 而 $\tau=1-\dfrac{T}{T_c}$ 被称为“相对温度”(在有些地方为了表述简便,将 $|\tau|$ 写成 $|T_c-T|$). 在“气液系统”中,将“外磁场”B 用“化学势”之差 $\Delta\mu=\mu-\mu_c$ 来代替,将“自发磁化强度”M 用“密度差”$\Delta\rho=\rho-\rho_c$ 来代替,将“磁化率”χ 用“等温压缩系数”κ_T 来代替,即

$$\begin{cases} B \to \Delta\mu = \mu - \mu_c \\ M \to \Delta\rho = \rho - \rho_c \\ \chi \to \kappa_T \end{cases} \tag{4.265}$$

同时,α 被称为“等容热容量指数”,β 被称为“磁指数”或“共存曲线指数”,γ 被称为“磁化率指数”或“等温压缩指数”(描述“磁化率”或“压缩率”的发散程度),δ 被称为“临界等温线指数”,ν 被称为“关联长度指数”(描述“关联长度”的发散速率),η 被称为“关联函数指数”. 其中,β,δ 与“序参量”(指 $\rho_液-\rho_气$,磁化 M,极化矢量 $\boldsymbol{P}$,能隙 Δ,波函数 ψ 这些量)直接相关,而 α,γ 则与“响应函数”(指 χ,κ_T,C 这些量)有联系.

表 4.3 列出了几类常见的“序参量”以及相关的“相变”特征.

表 4.3　几类常见的“序参量”以及相关的“相变”特征

相变名称	序参量	对偶场	破缺的对称	恢复对称的模式
气液临界点	$\rho_液-\rho_气$	压强 P	反射	声波
有序-无序、溶液混合	$\rho_1-\rho_2$	化学势 μ	反射	声波
单轴铁磁体	磁化 M	磁感 B	$M\leftrightarrow -M$	自旋波
单轴反铁磁体	次晶格磁化 M	交错场磁感 B	次晶格 $M\leftrightarrow -M$	自旋波
各向同性铁磁体	磁化矢量 $\boldsymbol{M}$	磁感强度 $\boldsymbol{B}$	三维转动群	自旋波
铁电体	极化矢量 $\boldsymbol{P}$	电场强度 $\boldsymbol{E}$	晶体对称群	软膜
超导	能隙 Δ	无经典对应	$U(1)$ 规范群	集体激发
超流	波函数 ψ	无经典对应	$U(1)$ 规范群	集体激发

2. “平均场理论”的误差

“平均场理论”对“临界指数”的讨论可以举 van der Waals 气体为例. 其中关于“临界指数”的导出也可以仿此由更一般的热力学定律和更一般的热力学状态方程得到.

van der Waals 气体状态方程如(3.285)式所示:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

若设

$$\begin{cases} \tau = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \\ \tilde{v} = \left(1 - \frac{v}{v_c}\right) \\ \tilde{P} = \left(1 - \frac{P}{P_c}\right) \end{cases} \tag{4.266}$$

式中(T_c, v_c, P_c)分别是临界温度,临界体积和临界压强,即

$$\begin{cases} T_c = \frac{8a}{27bR} \\ P_c = \frac{a}{27b^2} \\ v_c = 3b \end{cases}$$

则 van der Waals 气体状态方程可以被改写为

$$\left[(1 - \tilde{P}) + \frac{3}{(1 - \tilde{v})^2}\right] \cdot [3(1 - \tilde{v}) - 1] = 8(1 - \tau) \tag{4.267}$$

或

$$\tilde{P}(2 - 7\tilde{v} + 8\tilde{v}^2 - 3\tilde{v}^3) = -3\tilde{v}^3 + 8\tau(1 - 2\tilde{v} + \tilde{v}^2) \tag{4.268}$$

在临界点附近,$(\tau, \tilde{v}, \tilde{P})$都是小量,因而在临界点附近有以下热力学性质:

(1) 临界等温线

令 $\tau = 0$,由(4.268)式可得

$$\tilde{P} = \frac{3\tilde{v}^3}{2 - 7\tilde{v} + 8\tilde{v}^2 - 3\tilde{v}^3} = \frac{3}{2}\tilde{v}^3\left(1 + \frac{7}{2}\tilde{v} - \cdots\right) \tag{4.269}$$

略去高阶小量后,可得 $\tilde{P} \propto \tilde{v}^3$. 又因为

$$\rho - \rho_c = \frac{1}{v} - \frac{1}{v_c} = -\frac{v - v_c}{v v_c}$$

所以

$$|P - P_c| \sim |\rho - \rho_c|^3 \tag{4.270}$$

亦即 $\delta = 3$.

(2) 共存曲线

以下标(l)和(g)分别表示液相和气相,根据

$$\tilde{P} \doteq \frac{3}{2}\tilde{v}^3 - 6\tilde{v}\tau - 4\tau \tag{4.271}$$

并令

$$\begin{cases} \tilde{v}_{(l)} = -\tilde{v}_{(g)} \\ \tilde{P}(\tilde{v}=0) = \tilde{P}(\tilde{v}_{(l)}) = \tilde{P}(\tilde{v}_{(g)}) \end{cases} \tag{4.272}$$

可得

$$4\tau = 4\tau + 6\tilde{v}_{(l)}\tau - \frac{3}{2}\tilde{v}_{(l)}^3 = 4\tau + 6\tilde{v}_{(g)}\tau - \frac{3}{2}\tilde{v}_{(g)}^3 \tag{4.273}$$

即

$$\begin{cases} \tilde{v}_{(g)} = 2|\tau|^{\frac{1}{2}} \\ \tilde{v}_{(l)} = 2|\tau|^{\frac{1}{2}} \end{cases} \tag{4.274}$$

当 $\tau>0$ 时,(4.274)式的解是实数,且

$$\tilde{v}_{(g)} - \tilde{v}_{(l)} = 4|\tau|^{\frac{1}{2}} \tag{4.275}$$

从而在临界点附近,两相 mol 体积之差随 $|T-T_c|^{\frac{1}{2}}$ 趋于零,即 $\beta=\dfrac{1}{2}$.

同样,由 $\rho\sim\dfrac{1}{v}$,可知

$$\rho_{(l)} - \rho_{(g)} \propto 4|\tau|^{\frac{1}{2}} \tag{4.276}$$

(3) 等温压缩系数 κ_T

由

$$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v}\cdot\frac{v_c}{P_c}\cdot\frac{1}{\left(\dfrac{\partial\tilde{P}}{\partial\tilde{v}}\right)_T}$$

可得

$$\kappa_T \propto \frac{1}{|\tau|} \tag{4.277}$$

亦即 $\gamma=1$.

(4) 比热

设共存曲线某一点处气相和液相的百分比分别是 $x_{(g)}$ 和 $x_{(l)}$,而且 $x_{(g)}+x_{(l)}=1$. 另外,$v=x_{(g)}v_{(g)}+x_{(l)}v_{(l)}$. 经过复杂的热力学推导,有"等容 mol 比热"为

$$c_V = x_{(g)}\left[c_V^{(g)} - T\left(\frac{\partial P_{(g)}}{\partial v_{(g)}}\right)_T\left(\frac{\partial v_{(g)}}{\partial T}\right)_c^2\right] + x_{(l)}\left[c_V^{(l)} - T\left(\frac{\partial P_{(l)}}{\partial v_{(l)}}\right)_T\left(\frac{\partial v_{(l)}}{\partial T}\right)_c^2\right] \tag{4.278}$$

式中下标 c 表示处在共存曲线上.

由(4.277)式,并代入适当的共存条件,最后得到

$$\begin{cases} c_V(T_c^+) = \dfrac{3}{2}R & (T > T_c) \\ c_V(T_c^-) = \dfrac{3}{2}R + \dfrac{9}{2}R + o(\tau) & (T < T_c) \end{cases} \tag{4.279}$$

亦即 $\alpha = 0$.

上述(4.279)式同时说明在临界点 T_c 处，"等容 mol 比热"有"跳跃"(二级相变). 但在 $T<T_c$ 时的相变却是一级相变.

以上就是"平均场理论"对 van der Waals 气体所作出的推论. van der Waals 气体实在是一个研究"相变理论"最好的"模特".

关于 van der Waals 气体和其他几种常用气体的"临界指数"总结在表 4.4 中.

表 4.4 几种常用气体的"临界指数"

气体名称	状态方程	α	β	γ	δ
van der Waals 气体	$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$	0	$\frac{1}{2}$	1	3
Dieterici 气体(A)	$\left(P+\frac{a}{v^n}\right)(v-b)=RT$	$1-\frac{2}{n}$	$\frac{1}{n}$	1	$n+1$
Clausius 气体	$\left[P+\frac{a}{T(v+c)^2}\right](v-b)=RT$	0	$\frac{1}{2}$	1	3
某真实气体	$\left(P+\frac{a}{T^n v^2}\right)(v-b)=RT$	0	$\frac{1}{2}$	1	3
Dieterici 气体(B)	$P=\frac{RT}{v-b}\exp\left(-\frac{a}{RT^n v}\right)$	$\frac{m-3}{m-1}$ $(m\to\infty)$	$\frac{1}{m-1}$ $(m\to\infty)$	1	m

注：Berthelot 气体作为 $c=0$ 的特殊情况包含在 Clausius 气体中.

早在 1900 年时就已有人指出过，"气-液临界点"的特性与 van der Waals 的理论并不一致. 然而，这一批评当时只被等闲视之. 后来陆续有物理学家对各种气体-液体进行实验测量，发现所有的实验结果都与"平均场理论"不甚相符. 1945 年，E. A. Guggenheim 收集了 Ne(氖)，Ar(氩)，Kr(氪)，Xe(氙)，N_2(氮)，O_2(氧)，CO(一氧化碳)，CH_4(甲烷)等 8 种物质"气液共存"条件的数据，并将它们描画在一条曲线上，然后用公式

$$\frac{\rho_{液} - \rho_{气}}{\rho_c} \propto \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|^{\beta} \tag{4.280}$$

来拟合. 他发现最佳的方案是取 $\beta = \frac{1}{3}$. 这一结果与"平均场理论"所预言的 $\beta = \frac{1}{2}$ (见(4.274)式)存在着明显的差异. 但由于当时的实验测量精度不高，对温度的控制

不是很理想，因而大多数人对这一结果只是持怀疑态度而没有声张或不敢声张.

到了 20 世纪 60 年代，实验技术已取得了很大的改进. 首先是对温度的控制程度提高了，可以真正地逼近“临界点”了. 精度最高的是低温下对“液氦”的测量，其相对温度可以被控制至10^{-6}，即百万分之一左右. 不管是在以“度”为单位的“比热”图中，还是在以“毫度”或“微度”为单位的“比热”图中，都可以清晰地看到，“比热”或者“热容量”的“奇异性”绝不是“平均场理论”所预言的有限“跃变”，而是有一个“指数型”的“尖峰”. 这一点或许在“对数坐标”中或许看得更为清楚. 到了 20 世纪 60 年代中期，对许多不同液体的测量结果表明，“临界指数”β 确实接近$\frac{1}{3}$，而另一个“临界指数”δ 则接近于$\frac{9}{2}$. “比热”的测量结果表明，在“临界点”并非对应于 $\alpha=0$ 的有限“跃变”，而是对应于 $\alpha\neq 0$（尽管其数值很小）.

对“磁性系统”例如铁 Fe、镍 Ni、三溴化铬 $CrBr_3$、“反铁磁体”MnF_2 等等也作了种种测量. 它们的“临界指数”β 也同样接近$\frac{1}{3}$，而另一个“临界等温线指数”δ 也同样接近于$\frac{9}{2}$，这些指数与“平均场理论”所预言的结果有明显的偏离. 同时，由于采用了“中子散射”和“激光”技术，因而可以较为准确地测得磁性材料和液体的“磁化率指数”γ 和ν. 测量结果是 $\gamma=\frac{4}{3}$，而 $\nu=\frac{2}{3}$. 但若按“平均场理论”所预言的，前者是 1，后者是$\frac{1}{2}$，其间差距十分显著.

这些实验结果说明，“平均场理论”完全没有抓住连续相变现象的实质！这就从根本上否定了相变的“平均场理论”.

顺便指出，van der Waals 气体(P,ν,T)系统的“临界指数”与“二维 Ising 模型”（在 Bragg-Williams 近似下）磁性物质的“临界指数”是完全相同的：$\alpha=0,\beta=\frac{1}{2}$，$\gamma=1,\delta=3$. 这说明“平均场理论”与“Bragg-Williams 近似”是完全等价的.

4.5.2　平均场理论只是在 4 维以上空间才总是正确

1. 涨落与平均场理论

有些物理学家认为：“平均场理论”的基本精神是将其他粒子对所考察的某个粒子的作用以一种“平均了的场”来代替. 这种“平均”没有考虑“涨落”. 他们认为：事实上，在“临界点”附近的“涨落”或许相对来说很强很大，正是由于这种“涨落”才导致“比热”和“磁化率”的发散，导致“临界乳光”（当温度趋近“临界点”附近时，“散射光”的强度和颜色会发生引人注目的变化）等现象的出现. 他们认为，为了考虑这种效应，可以用“涨落”作为“小量”来修正“平均场理论”.

但是，前提条件必须是在修正“平均场理论”的过程中，“涨落”只能为“小量”.若对太大的“涨落”来说，修正“平均场理论”本身就是没有道理的.

以“铁磁体”为例.在“相变点”以下，“自发磁化”$M\neq 0$，但它在逼近“临界点”时趋于零.要忽略“涨落”效应，必须要求“磁矩”的“平均涨落”比“磁矩”本身小许多.众所周知，“涨落”的大小与所考察的体积有关：体积越小，相对“涨落”就越大.若以“关联长度”ξ 作为所考察的体积的特征尺度，则由“涨落”理论可知，“均方涨落”是

$$(\Delta M)^2 \propto N(V)\chi \tag{4.281}$$

式中 χ 是“磁化率”，$N(V)$是体积 V 中的“磁矩”数目.设每个“磁矩”的大小是 μ_B，则相对“涨落”比较“小”就是要求

$$(\Delta M)^2 \ll \mu_B^2 N^2(V) \tag{4.282}$$

这种对相对“涨落”比较“小”的要求很苛刻.因此实际上，用“涨落”来修正“平均场理论”的做法，对“相变”来说并不甚合理.“相变”其实是一种“非线性现象”，并非“涨落”所能描述的.

2. 空间维数与平均场理论的适用范围

在 s 维空间中$N(V)\propto\xi^s$.再考虑到“临界指数”的定义(见(4.264)式)

$$\begin{cases}\chi \propto \left|1-\dfrac{T}{T_c}\right|^{-\gamma}\\ M \propto \left|1-\dfrac{T}{T_c}\right|^{\beta}\\ \xi \propto \left|1-\dfrac{T}{T_c}\right|^{-\nu}\end{cases} \tag{4.283}$$

就可将上述不等式写成

$$\left|1-\frac{T}{T_c}\right|^{\gamma-\nu s+2\beta} \gg \text{const.} \tag{4.284}$$

这一不等式(4.284)式给出了“平均场理论”的适用范围.式中“const.”的大小与系统的具体物性有关.根据“平均场理论”，$\gamma=1$，$\nu=\beta=\dfrac{1}{2}$，上述不等式就变成

$$\left|1-\frac{T}{T_c}\right|^{\frac{4-s}{2}} \gg \text{const.} \tag{4.285}$$

讨论：

(1) 若 $s>4$，上述不等式(4.285)式左边在$\left|1-\dfrac{T}{T_c}\right|\to 0$ 时就会越来越大.换言之，此不等式总是成立的，亦即“平均场理论”在 4 维以上的空间中总是正确的.

(2) 对于现实的 3 维空间，上述不等式(4.285)式给出了“平均场理论”的具体适用范围.由于$\left|1-\dfrac{T}{T_c}\right|$的幂次是正的，因而$\left|1-\dfrac{T}{T_c}\right|\to 0$ 时总有可能使上述不等式不成立.对“铁磁体”来说，违反“平均场理论”的例子俯仰皆是.相反，对于“超导现象”，

则可以用“平均场理论”来很好地描述.

建立“平均场理论”的初衷，是为了解释“临界现象”.但具有讽刺意味的是，恰恰是“平均场理论”无法解释“临界现象”.

表4.5是Bragg-Williams近似(Bragg-Williams近似与“平均场理论”是一致的)下的“临界指数”的理论值和实验值之间的比较，从中可以看出二者完全不符.这就同样从根本上否定了相变的“Bragg-Williams近似”理论.

表4.5　Bragg-Williams近似下的“临界指数”的理论值和实验值之间的比较

体系和近似	物理量	临界指数	理论值	实验值
PvT体系(van der Waals方程)	$C_V \propto \|T_c - T\|^{-\alpha}$	α	0	0.1
	$\|\rho - \rho_c\| \propto \|T - T_c\|^{\beta}$	β	$\frac{1}{2}$	0.34－0.35
	$\kappa_T \propto \|T - T_c\|^{-\gamma}$	γ	1	1.2－1.3
	$\|\mu - \mu_c\| \propto \|\rho - \rho_c\|^{\delta}$	δ	3	4.4
磁性物质(Ising模型和Bragg-Williams近似)	$C_B \propto \|T_c - T\|^{-\alpha}$	α	0	$\leqslant$0.16
	$M \propto \|T_c - T\|^{\beta}$	β	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$
	$\chi \propto \|T - T_c\|^{-\gamma}$	γ	1	$\frac{4}{3}$
	$B \propto M^{\delta}$	δ	3	4.1

表4.6罗列了几种不同系统“临界指数”的实验测量值的大小范围，其中最后一列是“平均场理论”的结果(取自Pathria的《统计力学》).

表4.6　临界指数的部分实验结果

临界指数	磁系统	流体	二元溶液	平均场理论
α	0.0～0.2	0.1～0.2	0.05～0.15	0
β	0.30～0.36	0.32～0.35	0.30～0.34	$\frac{1}{2}$
γ	1.2～1.4	1.2～1.3	1.2～1.4	1
δ	4.2～4.8	4.6～5.0	4.0～5.0	3
ν	0.62～0.68	–	–	$\frac{1}{2}$
η	0.03～0.15	–	–	0

4.5.3　临界指数和标度关系

1. 标度律

尽管实验结果与“平均场理论”的预言差别甚大，但还是有两件事发人深省：

(1) 许多物性迥然不同的体系的"临界行为"非常相似,其"临界指数"几乎完全一样.

(2) "临界指数"的实验值,尽管不同于"平均场理论"所预言的"理论值",但都满足一些"标度"关系.例如

$$\begin{cases} \alpha + 2\beta + \gamma = 2 \\ \alpha + \beta(\delta + 1) = 2 \end{cases} \tag{4.286}$$

以及诸如此类.其中比较出名的是

$$\begin{cases} \alpha + 2\beta + \gamma = 2 & (\text{Rushbrooke 标度律}) \\ \gamma = \beta(\delta - 1) & (\text{Widom 标度律}) \\ \gamma = \nu(2 - \eta) & (\text{Fisher 标度律}) \\ \nu s = 2 - \alpha & (\text{Josephson 标度律}) \end{cases} \tag{4.287}$$

更耐人寻味的是,"平均场理论","二维 Ising 模型"的精确解乃至于"三维 Ising 模型"的级数展开解,也都满足这些关系(见表 4.7).

表 4.7 临界指数的理论值

临界指数	平均场理论	二维 Ising 模型	三维 Ising 模型(级数解)
α	0(跃变)	0(对数)	0.125 ± 0.010
β	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	0.312 ± 0.003
γ	1	$\frac{7}{4}$	1.250 ± 0.003
δ	3	15	5.150 ± 0.020
ν	$\frac{1}{2}$	1	0.642 ± 0.003
η	0	$\frac{1}{4}$	0.055 ± 0.010

这种"标度"关系绝非偶然的巧合.物理学家不愿意放过对这一"巧合"即"标度律"的研究.当然,由"标度律"到"普适类"的研究迄今为止仍不得要领.

2. Onsager 和 van der Waals 之间的矛盾

早在 20 世纪 60 年代初,就有人根据热力学稳定条件和若干条合理的假定,证明"临界指数"之间不是相互独立的,而是应当满足一系列的不等式的,例如

$$\begin{cases} \alpha + 2\beta + \gamma \geqslant 2 \\ \alpha + \beta(\delta + 1) \geqslant 2 \end{cases} \tag{4.288}$$

以及诸如此类.

然而,为什么现在这些不等式变成等式成立了呢?这从热力学角度来看无法解

释,不得其门而入.百思不得其解！这是第一个问题.

此外,还有另一件事:有人曾严格证明过,“平均场理论”对于具有“长程作用力”的模型是完全正确的.然而,对于由分子间具有“长程作用力”的液体模型得到的 van der Waals 方程,对于具有“长程作用力”的“铁磁体”模型得到的“Curie-Weiss 型”的结果,实验测量与“平均场理论”明显不符.这说明在实际体系中起作用的不是“长程作用力”而是“短程作用力”.作用力性质大相径庭的各种体系,怎么会在“相变现象”中表现出如此引人注目的一致性“标度律”来呢？这是第二个问题.

1965 年,美国国家标准局召开了一次有各国物理学家参加的“相变问题学术会议”.会上,著名统计力学教授 G. E. Uhlenbeck(1900～1974)说过一席话:“要得出普适的、非经典的行为,就要有普适的、也就是与作用力无关的解释.我想唯一的可能性是作用力并非长程.Onsager 解给出了强有力的启示.很可能,偏离临界点时经典理论(指‘平均场理论’)是很好的描述,但到临界点附近就不行了,那里物质更像 Onsager 所描述的.我觉得,中心的理论课题可以叫做‘替 Onsager 和 van der Waals 调停’.”

这种“调停”类似于试图在“黑体辐射”中的“Wien 公式”和“Rayleigh-Jeans 公式”之间找出“Planck 公式”.

“替 Onsager 和 van der Waals 调停”是必须的.

(1) “平均场理论”的前提要求热力学函数在“临界点”仍然是可以展开的“好”函数,而 Onsager 明确算出了热力学函数具有“奇异性”.

(2) “平均场理论”给出“比热”的有限“跃变”,Onsager 却得到无穷大的“对数尖峰”.

(3) “平均场理论”包罗万象,即不管空间维数多少,不问力程长短,不顾“序参量”繁简,它都广为囊括,兼收并蓄,而“Onsager 解”却强调了“临界点”附近的特殊性.

“替 Onsager 和 van der Waals 调停”是可能的.在如此对立的“平均场理论”和统计力学的精确解(或“级数展开解”)之间,毕竟存在者共同点,那就是:“标度律”!

4.5.4 标度假定

1. 标度假定

要“替 Onsager 和 van der Waals 调停”,首先就是必须找出一种对“非平均场”行为的“普适”描述,犹如 L. D. Landau 对“平均场理论”所作的普适描述那样.果不其然,在 1965 年的“相变问题学术会议”过后不久,就有几位物理学家从不同的角度出发,相互独立地、殊途同归地找到了这种描述,即现在所谓的“标度假定”.不过,对于“标度假定”,李政道先生说:“对于探讨这些关系而发表的文章虽多,追其理论基础,还是不清楚的.”“近十几年来,虽然使用了不同的模型计算出临界指数值不相

同,但指数间的关系却是相同的.这表明它们之间确有规律性,不过它们的物理基础仍不很清楚.""不过几种方法给出的指数之间的关系却是相同的.到底为什么这些指数间有如此明确的线性关系?理论基础仍不明."

对于"铁磁体","标度假定"认为,状态方程可以被写成一种普遍的形式:

$$B = M^{\delta} h\left(\left|1 - \frac{T}{T_c}\right| M^{-\frac{1}{\beta}}\right) \tag{4.289}$$

式中 B 是"外磁场",M 是"自发磁化强度",$h(x)$ 是一个普适函数.上述方程的意思是说:若"外磁场"B 用 M^{δ} 来"标度"(即以 M^{δ} 为"尺子"),相对温度 $\tau = \left|1 - \frac{T}{T_c}\right|$ 用 $M^{\frac{1}{\beta}}$ 来"标度",则 $\frac{B}{M^{\delta}}$ 是 $\left|1 - \frac{T}{T_c}\right| M^{-\frac{1}{\beta}}$ 的某种函数(最简单的当然是"线性"函数).

2. 由标度假定到标度律

李政道先生将"标度假定"写成用 Helmholtz 自由能 F 表示的形式:

$$F = |\tau|^{2-\alpha} f\left(\frac{B}{|\tau|^{\Delta}}\right) \tag{4.290}$$

式中,$\tau = 1 - \frac{T}{T_c}$,Δ 是一个假设的"临界指数",最后可以证明它等于

$$\Delta = \beta + \gamma \tag{4.291}$$

由(4.290)式,李政道先生将 $f\left(\frac{B}{|\tau|^{\Delta}}\right)$ 在 $B \to 0$ 时展开成 Taylor 级数:

$$f\left(\frac{B}{|\tau|^{\Delta}}\right) = f(0) + f'(0)\frac{B}{|\tau|^{\Delta}} + \frac{1}{2!} f''(0)\left(\frac{B}{|\tau|^{\Delta}}\right)^2 + \cdots \tag{4.292}$$

而

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}T} &= -\frac{1}{T_c}\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}|\tau|} \\ &= -\frac{1}{T_c}(2-\alpha)|\tau|^{2-\alpha-1} f(0) + \frac{1}{T_c}|\tau|^{2-\alpha} f'(0)\left(\frac{B}{|\tau|^{2\Delta}}\right) + \cdots\end{aligned} \tag{4.293}$$

注意到 $B = 0$ 时(4.293)式的第二项为零,于是

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}T^2}\right)_{B=0} = -\frac{1}{T_c}(2-\alpha)(1-\alpha)|\tau|^{-\alpha} f(0) \tag{4.294}$$

因而,"热容量"是

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{B=0} = -(2-\alpha)(1-\alpha)|\tau|^{-\alpha} f(0) \propto |\tau|^{-\alpha} \tag{4.295}$$

接下来,可以得到"磁化强度"M 和"磁化率"χ 为

$$\begin{cases} M = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{B=0} = |\tau|^{2-\alpha} f'(0)\frac{1}{|\tau|^{\Delta}} \propto |\tau|^{2-\alpha-\Delta} = |\tau|^{\beta} \\ \chi = \left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_{B=0} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial B^2}\right)_{B=0} = |\tau|^{2-\alpha-2\Delta} f''(0) \doteq |\tau|^{2-\alpha-2\Delta} = |\tau|^{-\gamma} \end{cases} \tag{4.296}$$

上述(4.296)式中最后一个等号是由

$$\begin{cases}\beta = 2 - \alpha - \Delta \\ -\gamma = 2 - \alpha - 2\Delta\end{cases} \tag{4.297}$$

得到的关系式("标度律")

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \tag{4.298}$$

写出来的.由(4.298)式就可以得到(4.291)式.

李政道先生指出:"求 δ 时,先把温度固定在临界温度 T_c 处,即 $\tau\to 0$,然后将磁场降至零.""如先将 $\tau\to 0$,则 $f(y)$的变数 $y\to\infty$……如果仍保持 $M\sim B^{\frac{1}{\delta}}$ 的关系,则系数 $f(y)$就要有一严格条件,即必须把 $|\tau|^{-1}$项……消去.""$f(y)$在 $y\to 0$ 时,可以用 Taylor 级数展开,在 $y\to\infty$时,要有$\dfrac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}y}\propto y^{\frac{1}{\delta}}$关系,或 $f(y)\to y^{\frac{1}{\delta}+1}$存在."

因为

$$-\frac{\partial F}{\partial B}\sim|\tau|^{2-\alpha}\left[\frac{\mathrm{d}f(y)}{\mathrm{d}y}\right]_{y=\frac{B}{|\tau|^{\Delta}}}\cdot\frac{1}{|\tau|^{\Delta}} \tag{4.299}$$

所以李政道先生又说:"只有 $2-\alpha-\Delta-\dfrac{\Delta}{\delta}=0$,才能把 $|\tau|^{-1}$消掉,只剩下$\sim B^{\frac{1}{\delta}}$."

经过计算,可以最后得到另一个"标度律":

$$\alpha + \beta(1+\delta) = 2 \tag{4.300}$$

于是,由"标度假定"就可得到"临界指数"之间的以上(4.298)式和(4.300)式两个关系式("标度律").

3. 讨论

(1) 实验显示,对(具有很强"各向异性"的)$CrBr_3$,(具有"次近邻作用"的)EuO,(由"洄游"电子形成的)金属镍 Ni,(由于两套"次格子""自发磁化"不同因而低温下有"净磁矩"的)YIG(钇铁石榴石)和(铁磁合金)Pd_3Fe 这五种"铁磁材料",经过重新"标度"以后,它们的"磁化强度"随温度的变化曲线完全一样.这并非巧合!

(2) 类似的实验对"气液系统"也可得到同样的结论.将上述方程中的"外磁场"B 用"化学势"之差 $\Delta\mu=\mu-\mu_c$ 来代替,将"自发磁化强度"M 用"密度差"$\Delta\rho=\rho-\rho_c$ 来代替,将"磁化率"χ 用"等温压缩系数"κ_T 来代替,即

$$\begin{cases}B\to\Delta\mu=\mu-\mu_c \\ M\to\Delta\rho=\rho-\rho_c \\ \chi\to\kappa_T\end{cases} \tag{4.301}$$

则对(量子效应显著的)^3He,^4He,(惰性气体)Xe,CO_2,(极性液体)H_2O 进行实验并经过重新"标度"以后,它们的"化学势相对变化"随"相对温度"的变化曲线也是同一条.这同样不是巧合!

为什么在"临界点"附近会有如此普遍的"标度性质"? L. P. Kadanoff 给出了一

个非常直观的物理图像:这就是以后发展起来的“重整化群”理论的基础.

4.5.5 自相似变换

1. 临界点处的关联长度

按照“平均场理论”,在“临界点”处最重要的特征是:“关联长度”趋于无穷.“比热”和“磁化率”的发散,“涨落”的反常增大等等,都是其后果. Kadanoff 的物理图像,就是正好抓住了这一根本点或“主要矛盾”.

既然在“临界点”处“关联长度”趋于无穷,那么无论用什么“标度”(“尺子”)来量,它都是无穷大.正如用不同放大倍数的放大镜来看原来的图像,都是一样的,而与放大镜的“倍数”无关.

但若物质的温度虽不在“临界点”处,却在“临界点”附近,则此时“关联长度”就并非是“无穷大”而只是“很长”了.于是,总可以找到一把“尺子”:它比微观尺度大,但比“关联长度”小.而用不同放大倍数的放大镜看到的情形还应当“差不多”或“基本不变形”.

设想有一个平面的三角格子,其格点上分布有“自旋”;这些“自旋”有的“向上”有的“向下”;每两个相邻“自旋”之间的“相互作用”为 J.由于“关联长度”很大,因而只能关心其“大尺度”上的性质而忽略其细节.将“自旋”分成三个一组,用“平均了的自旋”来代替它们.求平均的方法有多种.一种可能的和最简单的方法就是采用所谓“少数服从多数”的原则:若一组中有两个“向上”的“自旋”,则“平均自旋”就算“向上”;反之亦然.然后对原来“自旋”之间的相互作用“按状态”求和,得出新的“集团”“自旋”之间的“有效相互作用”J'.再以新的“自旋”和“相互作用”来计算 Helmholtz 自由能,可以预料其结果应当与原来一样.

2. 关联长度与标度律

将此想法稍作推广,考虑一个 s 维的“正方格子”.取每边有 κ 个“格点”,即总共有 κ^s 个“自旋”组成一个“集团”(或“块”).若将“相对温度”$\tau=\left|1-\frac{T}{T_c}\right|$ 和“无量纲”磁场 b 视为“自变量”,则每个“格点”的平均 Helmholtz 自由能就可以被写成

$$F(\tau,b)=\kappa^{-s}F(\tau_\kappa,b_\kappa) \tag{4.302}$$

式中,由于尺度为 κ 时的有效自变量 τ_κ,b_κ 的 Helmholtz 自由能 $F(\tau_\kappa,b_\kappa)$是总共 κ^s 个格点的贡献,因而必须乘以 κ^{-s}因子才是一个格点的 Helmholtz 自由能.

在一般情况下并不知道自变量 τ_κ,b_κ 对 κ 的依赖关系.为此,可以合理地假定(被称为 Kadanoff 的“块自旋”变换)

$$\begin{cases}\tau_\kappa = \tau\kappa^x \\ b_\kappa = b\kappa^y\end{cases} \tag{4.303}$$

式中 x,y 是两个未知的“幂次”.

根据“磁矩”的定义，有

$$M=-\frac{\partial F}{\partial b}=-\kappa^{-s}\frac{\partial F(\tau_\kappa,b_\kappa)}{\partial b_\kappa}\frac{\partial b_\kappa}{\partial b}=\kappa^{y-s}M(\tau_\kappa,b_\kappa) \tag{4.304}$$

若取

$$\begin{cases} b=b_\kappa=0 \\ \tau_\kappa=-1 \end{cases} \tag{4.305}$$

则有

$$\begin{cases} M(\tau,0)=\tau^{\beta}M(-1,0) \\ \beta=\dfrac{s-y}{x} \end{cases} \tag{4.306}$$

用类似方法可以很容易求得

$$\begin{cases} \alpha=2-\dfrac{s}{x} \\ \gamma=\dfrac{2y-s}{x} \\ \delta=\dfrac{y}{s-y} \end{cases} \tag{4.307}$$

从(4.307)式这些式子中消去 x,y，就可以得到前面的“标度律”：

$$\begin{cases} \alpha+2\beta+\gamma=2 \\ \alpha+\beta(\delta+1)=2 \end{cases} \tag{4.308}$$

3. 关联函数与标度律

若再考察“关联函数”，根据从特殊情况下“Ising 模型”的 Hamiltonian 得到的“Kadanoff 论证”，关联函数 $g(r,t)$ 满足方程：

$$g\left(\frac{r}{\lambda},\lambda^{x}t\right)=\lambda^{2(s-y)}g(r,t)\quad(\text{对所有 }\lambda\text{ 都成立}) \tag{4.309}$$

式中 x,y 如(4.303)式所定义；r 为“格点”之间的距离；t 为时间.

(1) 由于(4.309)式对所有的 λ 都成立，因而令 $\lambda=\left(\frac{1}{t}\right)^{\frac{1}{x}}=t^{-\frac{1}{x}}$ 时的特殊情况当然也成立，于是

$$g(r,t)=t^{\frac{2(s-y)}{x}}g(rt^{\frac{1}{x}},1) \tag{4.310}$$

已知当 $\lambda=\xi$ 为“关联长度”（“特征长度”）时有 $\xi\sim t^{-\nu}$，故而 $\lambda=t^{-\frac{1}{x}}$ 必然应该包含这一特殊情况，即应有

$$\nu=\frac{1}{x}=\frac{2-\alpha}{s} \tag{4.311}$$

式中代入了(4.307)式的第一式.

(2) 若在(4.309)式中令 $\lambda=r$，可得

$$g(1,r^x t) = r^{2(s-y)} g(r,t) \tag{4.312}$$

注意到

$$\begin{cases} x = \dfrac{s}{2-\alpha} = \dfrac{s}{\beta(1+\delta)} \\ y = \dfrac{\delta}{1+\delta} s \end{cases} \tag{4.313}$$

就可将(4.312)式化为

$$g(r,t) = r^{-\frac{2s}{1+\delta}} g(1, r^{\frac{s}{\beta(1+\delta)}} t) \tag{4.314}$$

由于“关联函数”在 $t=0$ 时,和(4.314)式在 $t=0$ 时,分别是

$$\begin{cases} g(r,0) = \dfrac{1}{r^{s-2+\eta}} \\ g(r,0) = r^{-\frac{2s}{1+\delta}} g(1,0) \sim r^{-\frac{2s}{1+\delta}} \end{cases} \tag{4.315}$$

比较(4.315)式中的两个式子,便有

$$s - 2 + \eta = \frac{2s}{1+\delta} \tag{4.316}$$

整理(4.311)式和(4.316)式,就有“强标度律”(其中第二式明显与 s 有关):

$$\begin{cases} \gamma = \nu(2-\eta) \\ \alpha = 2 - \nu s \end{cases} \tag{4.317}$$

4. 讨论

(1) 于是,在 $\alpha,\beta,\gamma,\delta,\nu,\eta$ 6 个“临界指数”中存在 4 个“标度关系”,即只有 2 个“临界指数”是独立的.这两个独立的“临界指数”与什么物理量有关或与什么时空参量有关,实在很费思量.实际上,在开头的假设中,就已讲明 x,y 是两个独立的“标度参数”(实际上,根据“普适类”,x,y 并不完全独立,因为还有 1 个独立“参量”s).所有的推演,似乎是在“变戏法”.但这却提供了直观的物理图像,突出了基本假定,确立了“标度性”这一新概念.这一新概念的确立,是发展新物理学的关键.

(2) 总结(4.306)式、(4.307)式、(4.311)式和(4.317)式,可得

$$\begin{cases} \alpha = 2 - \dfrac{s}{x} \\ \beta = \dfrac{s-y}{x} \\ \gamma = \dfrac{2y-s}{x} \\ \delta = \dfrac{y}{s-y} \\ \nu = \dfrac{1}{x} \\ \eta = 2 + s - 2y \end{cases} \tag{4.318}$$

在上述(4.318)式的等号右端共有(s,x,y)3 个“参量”.由于独立的“参量”只有 2 个,同时“空间的维数”是一个十分基本的“参量”,因而在(x,y)这 2 个“参量”中必然还存在一个更基本的“参量”以将二者联系起来.若以$\left(\frac{x}{s},\frac{y}{s}\right)$为两个新的“幂次”,则上述 6 个“临界指数”中有 5 个将仅仅是这两个新“参量”的函数,但 η 还仍显含 s,依旧是 3 个“参量”.

(3) 顺便指出,若认为 α 和 η 是“小”“临界指数”(其实在 2 维情况下 α 和 η 并不见得小),强令其为零,则在 3 维情况下自然得到

$$\begin{cases}\beta = \dfrac{1}{3}\\[2mm] \gamma = \dfrac{4}{3}\\[2mm] \delta = 5\\[2mm] \nu = \dfrac{2}{3}\end{cases} \tag{4.319}$$

这些数值很接近实验数据,但显然与由“平均场理论”得到的结果不同.这表明,“标度假定”是有其物理内容的.

由此可以看出,“标度变换”超越了“平均场理论”,它将“相变体系”在“临界点”附近的“普适性”显现了出来.

4.5.6 普适类和 Kadanoff 假定

1. Kadanoff 假定

临界特性究竟与物理体系的何种性质有关,与何种因素无关呢?

Kadanoff 假定:各种物理体系可以被分成若干“普适类”,每个“普适类”的“临界特性”完全一样.区分“普适类”的最重要标志是空间维数 s,其次是“内部自由度”的数目或者说是“序参量”的个数 n.对于短程力,“临界特性”与作用力的性质无关;对于长程作用,还要考虑作用力随距离衰减的快慢.至于晶体的对称性以及微观磁矩的大小等等,都是无关紧要的因素(参数).

2. 普适类

按照 Kadanoff 假定,液体和“Ising 铁磁体”属于内部自由度数 $n=1$ 的“普适类”;超导、超流和 XY 模型属于内部自由度数 $n=2$ 的“普适类”;而各向同性“Heisenberg 铁磁体”则是 $n=3$ 的“普适类”.

不同的“普适类”可以在实验中被清楚地区分开来.

(1) 在对 $PrAlO_3$,$LiTbF_4$,β-黄铜,K_2COF_4 的实验数据进行的分析中,可以发现,原来在逼近 $\tau=\left|1-\frac{T}{T_c}\right|\to 0$ 时的 M-τ 曲线,在通过“标度变换”并采用各类自己

的“临界指数”β后，才会全部变为一条条 $M^{\frac{1}{\beta}} \propto \left|1-\frac{T}{T_c}\right|$ 的直线.

(2) 在对“二维 Ising 模型”的理论结果和实验检验的分析中，通过对“临界指数”α 大小的判断，物理学家发现起先所做的实验实际上只不过是在验证 $q=3$ 的“Potts 模型”(其 $\alpha=\frac{1}{3}$)而不是“二维 Ising 模型”；后来通过实验上的改进，才真正取得了“二维 Ising 模型”的结果(其 $\alpha=0$).

于是，“Ising 模型”和“Potts 模型”都不再是只具有理论意义的数学难题，而是活生生的与“普适性”相联系的物理课题；“普适类”同时成为与实验结果相一致的物理概念. 相比之下，“平均场理论”只是“过分普适”的理论，它的结果与空间维数 s，“序参量”的个数 n 以及“力程”长短都没有关系，甚至在不可能发生“相变”的情况下($s=1$)，它也“预言”(不切实际的)相同结果.

3. 讨论

“标度假定”说明了“标度律”，“普适性假定”划分了“普适类”. 这是两个突破了“平均场理论”框架的新概念. 理论的任务就是要从更基本的原理出发来论证它们的正确性，使之由假定成为规律. 遗憾的是，这方面的努力至今未获长足进展.

正如 R. K. Pathria 所说：“关于这些指数的理论知识还不完全，是因为至今我们还不能求出三维 Ising 问题的精确解. 目前我们在这方面已经能够取得的全部知识就是二维 Ising 问题的 Onsager 解，而且是在无外场($B=0$)下的解. 另一方面，我们有一些近似方法，例如平均场近似，此法的确导出了一些结果，这些结果描述了实际情况的某些基本上是定性的特性，但是不幸的是定量上的却不能信赖它们，我们已经在对指数 β 的讨论中注意到了这一点. 这些近似方法所预言的结果实质上隐含着或显含着下列假设，即给定系统的 Helmholtz 自由能 F 和压强 P 恰好在临界点可以对密度和温度展开成 Taylor 级数！这就清楚地表明，我们需要采用在数学上可能是不精确的但物理上却能很好地阐明各种物理量所表现的奇异特性的一种方式方法来从事三维 Ising 问题的研究.”

4.6 重 整 化 群

美国物理学家 K. G. Wilson(1936～　)首先将“量子场论”中的“重整化群”方法引入到统计力学的“相变理论”中来，开辟了在“标度律”和“普适类”方面研究的一条新途径. 当然，“重整化群”对“普适类”的研究至今同样不得要领.

所谓“重整化”，就是为克服“量子场论”中出现的“发散困难”所建立的一种“使

微扰计算合理化”的理论方法.在进行量子场论的微扰计算时,若涉及高阶近似则有“圈图”出现,就会得到其值为无穷大的发散积分,使得理论计算无从与实验结果相比较,这就是“发散困难”(“量子场论”中的“发散困难”实际上与量子力学基本方程是“线性的”有关;深究下去,就要与量子力学的“非局域性”、量子力学同相对论之间的矛盾等原则问题发生联系).“重整化”方法就是按一定的步骤将微扰计算出现的无穷大发散分离出来,并吸收到相互作用耦合常数以及粒子的质量中去,来获得不发散的 S 矩阵元(因而实际上是为了维护量子力学的原有体系而不是正面去解决它同相对论之间的矛盾),使计算结果可以与实验结果相对比.

所谓“重整化群”,就是在“重整化”的质量标度变动之下,描述“量子场论”中重整化的“Green 函数”(包括矩阵元)的变换规律的“群”.“重整化”将发散部分分离出去的办法并非唯一的,因为在分离时总是要引入变动的质量参数 μ,相当于所选取的质量标度是不唯一的.由于这一“不唯一性”,因而重整化的“Green 函数”一定随质量参数 μ 而变.但是物理结果不可能随质量参数 μ 而变.这种“不变性”可视为某种“群”的不变性,而质量参数 μ 则为该群的“群参数”.这个群被称为“重整化群”(在统计力学和凝聚态物理学中,“重整化群”是“半群”).

关于“重整化”操作手续,P. A. M. Dirac 在《Directions in Physics》(John Wiley, 1978;中译本《物理学的方向》,科学出版社,1981)一书中说过:“我必须说,我对这种状况很不满意,因为这个所谓‘好的理论’毕竟还包含略去了一些无穷大,这些无穷大是在它的方程中出现的,而且是以一种武断的方式略去的,这在数学上恰恰是不合理的.合理的数学可以略去原来是微小的量,不能因为这个无穷大量是你不想要的而把它略去……当然,一个不幸的结果是破坏了理论的相对论不变性.因为只要你做截断……你就是引进了一个非相对论条件,就破坏了理论的相对论不变性.因此,人们以破坏理论的相对论不变性为代价,才把量子电动力学变为一个数学上合理的理论.不过我认为比起违反标准数学规则而略去无穷大的量来,只是一个较小的不幸……我不同意当前许多物理学家的所谓‘好的理论’的观点,我不能接受违反标准数学规则的做法.”Dirac 的这一批评,尽管是针对量子电动力学的,但对与量子场论有着千丝万缕关联的统计力学也适用.它应当经常留在物理学家的心中作为一个“悬念”并时刻牢记.

正是由于“重整化群”变换可以近似用一组线性的代数方程组来表示(违反相对论),因而“重整化群”变换具有数学上“(半)群”的所有性质.换言之,“(半)群”性质来自“线性”和“非相对论”.当然,在讨论“临界现象”时,严格的“相对论要求”并不合适也不需要,而“线性”总是“非相对论”的.具体不再赘述.

Wilson 最早意识到可以将“量子场论”中的“重整化群”概念用于统计力学的“临界现象”中去,以讨论在“标度律”和“普适类”中出现的问题.显然,在将“量子场论”方法引入统计力学之前,已经暗中假定诸如“二维 Ising 模型”之类的“相变”是“量子

统计力学的”，并且认为将“量子场论”方法应用于“量子统计力学”是理所当然的.在整个的操作过程中有许多概念须要厘清(比如“Ising 模型”是否“量子力学的”？是何种“诠释”的量子力学?)、有许多原则需要坚持(比如是否满足相对论?)、有许多公式需要讨论(比如在何处作了何种近似?).因而不能将 Wilson 的工作仅仅归之于数学方法，其中有许多须要正本清源的东西.不过，在讨论“临界现象”问题时，物理学家没有太较真，而是将这些问题都淡化或忽略了.

必须提到的是，“量子场论”中的“多粒子”系统与“量子统计力学”是同一件事的两个不同侧面，只是侧重点有所区别而已.(有许多大学物理系为了节省课时，将这两门课合为一门课讲授.)这种情况，有点类似“经典力学”中的 Hamilton 力学与“分析热力学”之间的关系.“量子场论”是“系综”的，统计力学也是“系综”的，而且是同一个“系综”.这两门名称不同的学科之所以是同一件事的两个不同侧面，就在于自 20 世纪 50 年代开始，它们就相互借鉴、相互促进，并给双方带来了累累硕果，已经不分彼此.换言之，只有在“系综诠释”的前提条件下，才能谈得上这两门名称不同的学科之间的相互合作.

杨振宁先生在“Joseph Mayer 与统计力学”一文中就说过类似的话:“统计力学的研究对象是无限多自由度系统，而粒子物理研究的重点越来越接近这类系统.所以二者趋于同一领域并不稀奇.我在 1971 年就曾写过:我相信粒子物理的基本困难实起源于我们对多维运动系统不够了解.一个强子其实不过是所谓的真空中的一个复杂的激发态，而真空有无限多维自由度.研究量子统计力学的经验应可帮助我们了解强子之间的相互作用.希望在这两个领域中以后会有更多的观念上的与方法上的交流.我当时的想法是正确的:量子场论与量子统计力学在过去 10 年间有过极多合作，对二者都极有利.显然此类合作今后还会继续.”

当然，“相变理论”由于引入“重整化群”方法而带来“突破”，或者(不是太冒失地)说“带来一番新气象”，则是物理学家始料未及的.杨振宁先生在一篇纪念 Julian Schwinger 的文章中说:“从历史的观点来看，我认为，重整化在理论上和实验上的进展，是第二次世界大战以后第一个最激动人心的事件.它也标志着欧洲在基础物理学上一统天下的时代的结束，显示一个新时代，美国时代的开始.”(因为“重整化”理论是美国人 Schwinger、Feynman 和日本人朝永振一郎提出的.)

热力学量在临界点表现出的“奇异性”，以及“临界行为”的“普适性”，其根源在于关联长度 ξ 在“临界点”处的“发散”.由于在“临界点”处 $\xi\to\infty$，因而若对系统作有限大小的“尺度变换”，将不会改变系统的“临界行为”.换言之，“临界点”及“临界行为”(由“临界指数”表征)具有“尺度变换”下的不变性.这就为“通过寻找系统在尺度变换下的不变性来确定临界点和临界指数”，亦即“重整化群”(实际上是“半群”，因为不存在逆向操作)变换提供了思想基础.一般来说，“重整化群”变换遵循 3 大步骤:

(1) 通过对系统作“尺度变换”及某种“平均化”处理，找出“重整化群”变换;

（2）确定“重整化群”变换的“不动点”（“不动点”不一定是“临界点”），找出与“临界点”有关的“不动点”及相应的参数（“临界温度”等）；

（3）在“不动点”附近将“重整化群”线性化以计算“临界指数”.

由上述第 3 个步骤可以看出，“临界指数”与“重整化群”的“线性化”有关. 而由上述第一个步骤可以看出，“重整化群”又与系统的“平均化”有关. 所以，“重整化群”方法并非“非线性”的处理方法.

4.6.1　由 Kadanoff“块自旋”变换至“关联函数”的标度形式

1. Kadanoff“块自旋”变换

Kadanoff 在“Ising 模型”中引入的“块自旋”变换的基本思想是：在“临界点”附近，应该是“大块自旋”在起作用，因而重要的自由度是“大块”内的“平均自旋”，而并非原来各“格点”上的“单个自旋”. 为此，Kadanoff 提出只含“块自旋”的“有效 Hamiltonian”.

考虑一个 s 维晶格上的“Ising 模型”，其约化 Hamiltonian 是

$$\begin{aligned} -\beta U &= \beta\left(J\sum_{(ij)}\sigma_i\sigma_j + B\sum_i\sigma_i\right) \\ &= k\sum_{(ij)}\sigma_i\sigma_j + h\sum_i\sigma_i \end{aligned} \tag{4.320}$$

式中 $k=\beta J$，$h=\beta B$. $\sigma_i=\pm 1$ 是“格点”i 上的“单个自旋”.

现在进行“块自旋”变换，将“晶格”分为 κ^s 大小的“单元块”，定义“块自旋”$o_i=\pm 1$是原来“格点”上的“单个自旋”的某种平均：

$$o_I = \frac{1}{a}\cdot\frac{1}{\kappa^s}\sum_{i\in I}\sigma_i \tag{4.321}$$

式中“求和”只对第 I 块的自旋进行，而 a 为某一“待定因子”.

经过“块自旋”变换后的“有效 Hamiltonian”为

$$-\beta U = k_\kappa\sum_{(IJ)}o_I o_J + h_\kappa\sum_I o_I \tag{4.322}$$

显然，经过“块自旋”变换后，系统中的自旋数目（自由度数目）减少了 κ^{-s}，自旋数目为$\frac{N}{\kappa^s}$，新的“晶格间距”增加了 κ 倍. 这意味着长度单位增大了 κ 倍. 须要指出的是，经过 Kadanoff“块自旋”变换后，系统的 Hamiltonian 中有可能增加新的“相互作用”项，但在理论研究中均略而不顾，以保持与原有 Hamiltonian 的形式一致，只是 $k\to k_\kappa$，$h\to h_\kappa$.

对系统的“单位自旋”的“Helmholtz 自由能”$\frac{F(\tau,b)}{N}$来说，其奇异部分在变换前后存在以下明显的关系（见(4.302)式）：

$$F(\tau,b) = \kappa^{-s}F(\tau_\kappa,b_\kappa) \tag{4.323}$$

一般情况下并不知道自变量 τ_κ, b_κ 对 κ 的依赖关系.为此,可以合理地假定(见(4.303)式)

$$\begin{cases} \tau_\kappa = \tau\kappa^x \\ b_\kappa = b\kappa^y \end{cases} \tag{4.324}$$

式中 x, y 是两个未知的"幂次".由此可以得到前面所说的"Widom 标度律"等.

2. "关联函数"的标度形式

在"块自旋"中,"关联函数"定义为

$$g(r_\kappa, t_\kappa) = \langle o_I o_J \rangle - \langle o_I \rangle \langle o_J \rangle \tag{4.325}$$

式中 $r_\kappa = \frac{r}{\kappa}, t_\kappa = \frac{t}{\kappa}$.将(4.320)式代入(4.325)式,有

$$g(r_\kappa, t_\kappa) = \frac{1}{a^2 \kappa^{2s}} \sum_{\substack{i \in I \\ j \in J}} [\langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle] \tag{4.326}$$

为确定"待定因子" a,可对比(4.320)式和(4.322)式中的"含磁场项":

$$h \sum_i^N \sigma_i = h \sum_I^{\kappa^{-s}N} \sum_{i \in I}^{\kappa^s} \sigma_i = h \sum_I^{\kappa^{-s}N} o_I a \kappa^s = h_\kappa \sum_I^{\kappa^{-s}N} o_I \tag{4.327}$$

从而可以得到

$$\begin{cases} h_\kappa = a\kappa^s h \\ a = \kappa^{\frac{y}{s} - s} \end{cases} \tag{4.328}$$

将(4.328)式的第二式代入(4.326)式,得到

$$\begin{aligned} g(r_\kappa, t_\kappa) &= \frac{1}{\kappa^{2\left(\frac{y}{s} - s\right)} \kappa^{2s}} \sum_{\substack{i \in I \\ j \in J}} [\langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle] \\ &= \frac{1}{\kappa^{2\left(\frac{y}{s} - s\right)} \kappa^{2s}} \kappa^s \kappa^s [\langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle] \\ &= \kappa^{2\left(s - \frac{y}{s}\right)} g(r, t) \end{aligned} \tag{4.329}$$

式中 $g(r, t)$ 为"格点"自旋的"关联函数".若再考虑磁场,则代替(4.329)式的应当是

$$g\left(\frac{r}{\kappa}, \kappa^{\frac{x}{s}} t, \kappa^{\frac{y}{s}} b\right) = \kappa^{2\left(s - \frac{y}{s}\right)} g(r, t, b) \tag{4.330}$$

4.6.2 重整化群的定义

1. "重整化群"变换

(1) "重整化群"变换的目的

"重整化群"变换的目的是不直接求"配分函数",而是寻找能保持系统不变的对称变换.该对称变换要求:

① 在"临界点" $T = T_c$ 时,系统不变.具体说来,就是对"Ising 模型"有:其

Hamiltonian 形式不变，其“配分函数”的大小在变换前后相等.

② 当 T 略微偏离 T_c 时，对系统有一个正比于 $|T_c - T|$ 的“微扰修正”，而普适的“临界指数”可以作为系统的某种对称性（关于某一物理量的“方次”所具有的对称性）而自动显现.

（2）“重整化群”变换的推导

为了说明“重整化群”的定义，现以“Ising 模型”为例，但其基本思想也适用于其他模型.

设“Ising 模型”的 Hamiltonian 为

$$-\beta U(a^i,\sigma_i) = a^0 N + a^i \sum_i^N \sigma_i + \frac{1}{2!} a^{ij} \sum_{(ij)} \sigma_i\sigma_j + \cdots + \frac{1}{n!} a^{\underbrace{ij\cdots}_{n个}} \sum_{\underbrace{(ij\cdots)}_{n个}} \underbrace{\sigma_i\sigma_j\cdots}_{n个} + \cdots \tag{4.331}$$

式中包含了“自旋”之间的各种形式的“相互作用”. 例如，k_1 表示磁场与自旋之间的相互作用，k_2 表示一对自旋之间的相互作用，等等.

“重整化群”变换包含两个基本要素：

① 首先进行所谓“粗粒变换”（“标度变换”）以缩小“分辨率”，相当于从“格点自旋”变换到“块自旋”（或“集团自旋”），将“块”的各“格点自旋”平均掉，用一个“分辨率”较低的“块自旋”来描述原有系统.

② 然后进行“重标变换”（即对“自旋”进行“重标”以及对“长度”进行“重标”）. 对 s 维“Ising 模型”来说，“格点”数为 N，“格点自旋”为 σ_i. 经过“粗粒变换”（“标度变换”）后，“块自旋”数为$\dfrac{N}{\kappa^s}$，“块自旋”为 o_I. “块自旋”o_I 与“格点自旋”σ_i 之间的函数关系（被称为“映射”）是

$$o_I = o_I(\sigma_i) \tag{4.332}$$

定义“Ising 模型”的“重整化群”变换为

$$P(\sigma_i, o_I) \equiv \exp[Q(\sigma_i, o_I)] \tag{4.333}$$

它使得系统的 Hamiltonian 由用 σ_i 表示变换为用 o_I 表示，而唯一的要求是其“配分函数”的大小在变换前后相等.（这有点类似于经典力学中的“正则变换”，要求“正则方程”在变换前后形式不变.）为此，应当有

$$\sum_{o_I} P(\sigma_i, o_I) = 1 \tag{4.334}$$

在这种“重整化群”变换条件下，用“块自旋”o_I 表示的系统 Hamiltonian 是

$$-\beta U'(b^I, o_I) = b^0 \kappa^{-s} N + b^I \sum_I^{\kappa^{-s}N} o_I + \frac{1}{2!} b^{IJ} \sum_{(IJ)} o_I o_J + \cdots$$

$$+\frac{1}{n!}b^{\overbrace{IJ\cdots}^{n个}}\sum_{\underbrace{(IJ\cdots)}_{n个}}\underbrace{o_I o_J\cdots}_{n个}+\cdots \tag{4.335}$$

于是,系统的"配分函数"是(利用(4.320)式)

$$\begin{aligned}Z^U(a^i) &= \sum_{\sigma_i}\exp[-\beta U(a^i,\sigma_i)] \\ &= \sum_{\sigma_i}\left\{\sum_{o_I}P(\sigma_i,o_I)\exp[-\beta U(a^i,\sigma_i)]\right\} \\ &= \sum_{o_I}\left\{\sum_{\sigma_i}P(\sigma_i,o_I)\exp[-\beta U(a^i,\sigma_i)]\right\} \\ &= \sum_{o_I}\exp[-\beta U'(b^I,o_I)] = Z^{U'}(b^I)\end{aligned} \tag{4.336}$$

由(4.331)式至(4.336)式是"Ising 模型"的"重整化群"变换的完整过程.其变换关系是

$$\exp[-\beta U'(b^I,o_I)] = \sum_{\sigma_i}P(\sigma_i,o_I)\exp[-\beta U(a^i,\sigma_i)] \tag{4.337}$$

对比(4.331)式和(4.335)式,可以发现它们的形式完全相同.由于 σ_i 和 o_I 都只能取 ±1 值,因而这种"自旋变量"之间的变换不会带来任何实质性的变化,于是只须关心"耦合常数"由 a^i 到 b^I 的变换即可.此外,(4.336)式证明了,在"重整化群"变换下,系统的"配分函数"是"重整化不变"的.

(3) "重整化群"变换下的 Helmholtz 自由能

通过直接计算,有

$$\begin{aligned}\frac{F(a^i)}{N} &= -\frac{1}{N}\frac{\ln Z^U(a^i)}{\beta} = -\frac{\kappa^s}{\kappa^s N}\frac{\ln Z^{U'}(b^I)}{\beta} \\ &= -\frac{\kappa^{-s}}{(\kappa^{-s}N)}\frac{\ln Z^{U'}(b^I)}{\beta} = \kappa^{-s}\frac{F(b^I)}{N}\end{aligned} \tag{4.338}$$

即 $F(a^i)=\kappa^{-s}F(b^I)$,也是一个"标度变换".

2. "耦合常数"的"重整化群"变换

"耦合常数"的"重整化群"变换系指(4.331)式中隐含着的变换

$$b^I = P_i^I(a^i) \tag{4.339}$$

在通常处理这一问题时,对 Hamiltonian 中的各类相互作用采取的操作是"截断近似"(正是这一点违反了相对论,曾遭到 P. A. M. Dirac 的坚决反对),即只保留其中的有限项;从而(4.333)式代表一组有限个代数方程.

但是有两点要注意:

(1) (4.333)式所确定的变换关系,在操作时往往采用"少数服从多数"的规定.

(2) 由于采取"截断近似"的操作,系统的 Hamiltonian 会发生变化:变换后的 Hamiltonian 中会出现原来本没有的"相互作用"项.不过从"普适性"的观点来看,这

些多出来的耦合项不会影响“相变”的“临界指数”.

对一维“Ising 模型”来说,若磁场为零,其 Hamiltonian 是

$$U(\sigma_i) = -J\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1} \tag{4.340}$$

采用“自由边界条件”,其“配分函数”是

$$\begin{aligned} Z^U(\sigma_i) &= \sum_{\sigma_i}\exp(-\beta U) \\ &= \sum_{\sigma_i}\exp[k(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3+\sigma_3\sigma_4+\cdots)] \\ &= \sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_3}\cdots\sum_{\sigma_2}\sum_{\sigma_4}\cdots\exp[k\sigma_2(\sigma_1+\sigma_3)]\cdot\exp[k\sigma_4(\sigma_3+\sigma_5)]\cdots \\ &= \sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_3}\sum_{\sigma_5}\cdots\{\exp[k(\sigma_1+\sigma_3)]+\exp[-k(\sigma_1+\sigma_3)]\} \\ &\quad\cdot\{\exp[k(\sigma_3+\sigma_5)]+\exp[-k(\sigma_3+\sigma_5)]\} \end{aligned} \tag{4.341}$$

式中先是将“奇数”自旋和“偶数”自旋的求和拆分开来重新组合,然后代入了 $\sigma_i=\pm 1$ 的条件,这样便可以消去全部“偶数”自旋的“自由度”. 此法被称为“选择性消去法”(或“部分格点消约法”). 重整化变换另外两个常用的方法是“分块法”和“键移法”,不作介绍.

设

$$\begin{cases}\exp[k(\sigma_1+\sigma_3)]+\exp[-k(\sigma_1+\sigma_3)]\equiv\exp(Y+X\sigma_1\sigma_3) \\ \exp[k(\sigma_{2i-1}+\sigma_{2i+1})]+\exp[-k(\sigma_{2i-1}+\sigma_{2i+1})]\equiv\exp(Y+X\sigma_{2i-1}\sigma_{2i+1})\end{cases} \tag{4.342}$$

若令 $\sigma'_i=\sigma_{2i-1}$,则经过上面变换后,得到的新配分函数 $Z^{U'}$ 与原来的配分函数 Z^U,除相差一个常数因子外,具有相同的形式. 相应的约化 Hamiltonian 变为

$$U'(\sigma') = J'\sum_{i=1}^{N}\sigma'_i\sigma'_{i+1} \tag{4.343}$$

于是得到一个方程组

$$\begin{cases}\exp(2k)+\exp(-2k)=\exp(Y+X) & (若\ \sigma_1=\sigma_3=\pm 1) \\ 2=\exp(Y-X) & (若\ \sigma_1=-\sigma_3=\pm 1)\end{cases} \tag{4.344}$$

由方程组(4.343)式解得

$$\begin{cases}X=\dfrac{1}{2}\ln\left\{\dfrac{1}{2}[\exp(2k)+\exp(-2k)]\right\} \\ \exp(2Y)=2[\exp(2k)+\exp(-2k)]\end{cases} \tag{4.345}$$

上述(4.345)式给出了新、老“耦合常数”X(即前面的 b^I)与 k(即前面的 a^i)之间的变换关系,因而被称为“耦合常数的重整化群变换”.

4.6.3 “重整化群”变换中的“不动点”

1. “不动点”的定义

如果“参数空间”中的某一点 X 在“重整化群”变换下保持不变，即

$$X^* = P(X^*) \tag{4.346}$$

则此 X^* 点被称为“不动点”.

“不动点”的概念在“迭代法”中经常使用.例如对 $y=\lambda x(1-x)$ 这样的二次抛物线函数，当 $\lambda=2, x_0=0.1$ 时，经过7次“迭代”，就可得到一个“不动点”$x^*=0.5$.“迭代法”实际上是一种“线性”的处理方法，是将“非线性”方程“线性化”.

2. 两类“不动点”

(1) 稳定的“不动点”：“不动点”X^* 附近的任何点在重复进行“重整化群”变换下，若越来越靠近 X^* 点，则 X^* 点被称为稳定的“不动点”.

(2) 不稳定的“不动点”：“不动点”X^* 附近的任何点在重复进行“重整化群”变换下，若越来越远离 X^* 点，则 X^* 点被称为不稳定的“不动点”.

3. “不动点”与“临界点”之间的关系

众所周知，由于每经过一次“重整化群”变换，“晶格常数”就被放大了 κ 倍，因而用这把放大了 κ 倍的尺子去度量，“关联长度”ξ 将缩小 κ 倍，即有

$$\xi' = \frac{\xi}{\kappa} \tag{4.347}$$

现在有两种情况：

(1) 若系统原来不处于“临界点”，“关联长度”ξ 是有限长的，则经过“重整化群”变换后，$\xi'<\xi$，表示更远离“临界点”.

(2) 若系统原来正好处于“临界点”，$\xi_c=\infty$，则经过“重整化群”变换后的“关联长度”为 $\xi'=\dfrac{\xi}{\kappa}=\infty$，即仍处于“临界点”.

由此可以合理地假定：“临界点”对应于“重整化群”的“不动点”，而且是稳定的“不动点”.

4. 一维“Ising 模型”的“不动点”方程

根据(4.345)式，“不动点”方程是

$$X^* = \frac{1}{2}[\exp(2X^*) + \exp(-2X^*)] \tag{4.348}$$

其解为

$$X^* = \begin{cases} 0 & (\text{稳定不动点}) \\ \infty & (\text{不稳定不动点}) \end{cases} \tag{4.349}$$

式中，由于任何有限的 X 值经过“重整化群”变换(4.339)式后，均有 $X<k$，故而 $X^*=\infty$ 为不稳定的“不动点”，而 $X^*=0$ 为稳定的“不动点”.

于是,在“临界点”处,对一维“Ising 模型”来说,$k_c=\infty$,或 $k_c=\beta_c J=\dfrac{J}{k_B T_c}=\infty$,即 $T_c=0$. 由此可见,由“重整化群”理论得到的“临界温度”T_c,与一维“Ising 模型”精确解的结果完全一致.

4.6.4　在“不动点”附近将“重整化群”线性化以计算“临界指数”

1. 在“不动点”附近将“重整化群”线性化

根据对“不动点”的“重整化群”理论,可以写出

$$\begin{cases} X = \hat{P}(k) \\ k_c = \hat{P}(k_c) \end{cases} \tag{4.350}$$

将(4.350)式中两式相减,作 Taylor 级数展开,并保留其线性项,有

$$\begin{aligned} X - k_c &= \hat{P}(k) - \hat{P}(k_c) \\ &= \left.\frac{\mathrm{d}\hat{P}}{\mathrm{d}k}\right|_{k=k_c}(k-k_c)+\cdots \doteq \left.\frac{\mathrm{d}\hat{P}}{\mathrm{d}k}\right|_{k=k_c}(k-k_c) \\ &= \lambda(k-k_c) \end{aligned} \tag{4.351}$$

式中

$$\lambda = \left.\frac{\mathrm{d}\hat{P}}{\mathrm{d}k}\right|_{k=k_c} \tag{4.352}$$

另一方面,因为 $k=\beta J$,所以

$$\begin{aligned} k - k_c &= \frac{J}{k_B}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_c}\right) = \frac{J}{k_B T_c}\left(\frac{T_c-T}{T}\right) \\ &\doteq k_c\left(\frac{T_c-T}{T}\right) \end{aligned} \tag{4.353}$$

于是

$$|k-k_c| \sim |T-T_c| \tag{4.354}$$

2. “临界指数”的计算

因为“关联长度”ξ 在“临界点”附近有如下幂律形式:

$$\xi \sim |T-T_c|^{-\nu} \tag{4.355}$$

将(4.354)式代入(4.355)式,有

$$\xi = \xi(k) \sim |k-k_c|^{-\nu} \tag{4.356}$$

同样也有

$$\xi' = \xi(X^*) \sim |X^* - k_c|^{-\nu} \tag{4.357}$$

将(4.356)式除(4.357)式,得到

$$\frac{\xi'}{\xi} = \frac{\xi(X^*)}{\xi(k)} \sim \left|\frac{X^*-k_c}{k-k_c}\right|^{-\nu} \tag{4.358}$$

再利用(4.351)式,又得

$$\frac{\xi'}{\xi}=\frac{\xi(X^*)}{\xi(k)}\sim\lambda^{-\nu} \tag{4.359}$$

对照(4.347)式和(4.359)式，立得

$$\lambda^{-\nu}=\frac{1}{\kappa}$$

或

$$\nu=\frac{\ln\kappa}{\ln\lambda} \tag{4.360}$$

这就是“重整化群”理论中“临界指数”ν 的计算公式，式中 κ 为“尺度变换”中“晶格常数”的放大倍数，λ 为“重整化群”变换 $\hat{P}$ 在 k_c 点的导数. 由此可知，“临界指数”ν，与“晶格常数”的放大倍数 κ 的对数和“重整化群”变换 $\hat{P}$ 在 k_c 点的导数 λ 的对数有关，而且是这两个对数的商.

其他“临界指数”以及“Helmholtz 自由能”，都可以用“重整化群”理论求出.

4.6.5 讨论

(1) “重整化群”理论具有很高的精确度. 表 4.8 列出了对“3 维 Ising 模型”的“重整化群”理论和数值模拟两种计算结果的对比.

表 4.8 “重整化群”理论和数值模拟两种计算结果的对比

临界指数	ν	γ
重整化群	0.6310 ± 0.0015	1.2390 ± 0.0025
数值模拟	0.6289 ± 0.0008	1.2390 ± 0.0071

(2) “重整化群”理论中的一些新概念，如“标度律”、“普适性”、“标度变换”等等，具有重要的意义. 它不仅仅是一种方法，而且是一种世界观. 凡是具有“标度不变性”的系统，都可以用“重整化群”理论进行处理.

(3) “标度变换”是“重整化群”理论的基础. 若将“标度变换”换到“动量空间”，则“重整化群”变换将会另有一番天地、另有一番作为.

(4) “不动点”理论是“重整化群”变换的核心. 尽管“不动点”的存在性迄今在数学上尚未得到证明、有待深究，但物理学上迄今所遇到的实际问题都存在“不动点”，这是否认不了的事实.

(5) 关于“重整化群”变换，有许多种的陈述方式，然而只有“耦合常数”之间的变换才更具实质性，并且在实际计算中更具首屈一指的意义.

(6) “普适性”概念在“重整化群”理论中可以得到更自然更合理的解释，其关键点是将“临界点”的 Hamiltonian 与“重整化群”理论中的“不动点”联系起来. 当然其物理机理尚待深究，其对“普适性”研究所得到的成果仍是有限的，并没有从根本上

解决问题.

(7)“重整化群”理论的具体成果是,它可以从微观上算出“临界指数”.这是出人意料的.这也就是在统计力学中必须重视“重整化群”理论的原因.

关于“重整化群”理论的详细介绍,可参阅前文所说马上庚(Shang-Keng Ma)的书《Modern Theory of Critical Phenomena》(Benjamin, Inc., 1976).

习　题

【题 4.1】 已知:Ising 模型的 Hamiltonian 为

$$U = -J\sum_{i,j}\sigma_i\sigma_j - \mu_B B\sum_i\sigma_i$$

格点的近邻数为 z;在“平均场理论”近似下,每个格点自旋的平均值相等,即$\langle\sigma_j\rangle = \langle\sigma\rangle$.

求证:(1) 正则系综的配分函数为

$$Z^U = [2\cosh(\beta\mu_B B + \beta zJ\langle\sigma\rangle)]^N$$

(2) 关于$\langle\sigma\rangle$的自洽方程是

$$\langle\sigma\rangle = \tanh(\beta\mu_B B + \beta zJ\langle\sigma\rangle)$$

【题 4.2】 已知:Ising 模型的 Hamiltonian 为

$$U = -J\sum_{i,j}\sigma_i\sigma_j - \mu_B B\sum_i\sigma_i$$

格点的近邻数为 z.在“平均场理论”近似下,每个格点自旋的平均值相等,即$\langle\sigma_j\rangle = \langle\sigma\rangle$.

求证:临界指数

$$\begin{cases}\alpha = 0\\ \beta = \dfrac{1}{2}\\ \gamma = 1\\ \delta = 3\end{cases}$$

【题 4.3】 已知:一维 Ising 模型中,磁场 $B=0$,转移矩阵本征值为

$$\lambda_\pm = \exp(\beta J)\left[\cosh(\beta\mu_B B) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta\mu_B B) - 2\exp(-2\beta J)\sinh(2\beta J)}\right]$$

求证:在热力学极限下,正则系综的配分函数为

$$Z = 2^N[\cosh(\beta J)]^N$$

【题 4.4】 已知:一维 Ising 模型中,磁场 $B=0$.

(1) 在周期性边界条件 $\sigma_{N+1}=\sigma_1$ 条件下,其 Hamiltonian 为

$$U = -J\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1}$$

求证:在热力学极限下,正则系综的配分函数为

$$Z^U = 2^N[\cosh(\beta J)]^N$$

(2) 在自由边界条件即 σ_1 与 σ_N 可以独立取值的条件下，其 Hamiltonian 为

$$U = -J(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \cdots + \sigma_{N-1}\sigma_N)$$

求证：在热力学极限下，正则系综的配分函数为

$$Z^U = 2^N[\cosh(\beta J)]^N$$

【题 4.5】 已知：Ising 模型中，自旋关联函数为

$$g(i,j) = \langle(\sigma_i - \langle\sigma_i\rangle)(\sigma_j - \langle\sigma_j\rangle)\rangle$$

求证：磁化率

$$\chi = \beta\mu_B^2\sum_i\sum_j g(i,j)$$

【题 4.6】 已知：Ising 模型中，自旋关联函数为

$$g(i,j) = \langle(\sigma_i - \langle\sigma_i\rangle)(\sigma_j - \langle\sigma_j\rangle)\rangle = g(r)$$

求证：(1) 在平均场近似下，关联函数 $g(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 变换 $\tilde{g}(\boldsymbol{k})$ 在临界点 $T = T_c$ 处遵从幂律为

$$\tilde{g}(\boldsymbol{k}) \sim k^{-2}$$

即相应的临界指数是 $\eta = 0$；式中 $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i$，$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_j - \boldsymbol{k}_i$；

(2) 在临界点 $T = T_c$ 附近，关联函数 $g(\boldsymbol{r})$ 遵从

$$g(r) \sim \frac{1}{r}\exp\left(-\frac{r}{\xi}\right)$$

即相应的临界指数是 $\nu = \frac{1}{2}$；式中关联长度 $\xi \sim (T - T_c)^{-\frac{1}{2}}$.

【题 4.7】 已知：Dieterici 气体(A)的状态方程为

$$\left(P + \frac{a}{v^n}\right)(v - b) = RT$$

其临界温度、临界压强和临界 mol 容积分别是

$$\begin{cases} T_c = \dfrac{4n(n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}R}\dfrac{a}{b^{n-1}} \\ P_c = \left(\dfrac{n-1}{n+1}\right)^{n+1}\dfrac{a}{b^n} \\ v_c = \left(\dfrac{n+1}{n-1}\right)b \end{cases}$$

设

$$\begin{cases} \tau = \left(1 - \dfrac{T}{T_c}\right) \\ \tilde{v} = \left(1 - \dfrac{v}{v_c}\right) \\ \tilde{P} = \left(1 - \dfrac{P}{P_c}\right) \end{cases}$$

求：(1) 用 $(\tau, \tilde{v}, \tilde{P})$ 表示的 Dieterici 气体(A)的状态方程；

(2) 临界指数 $\gamma, \delta, \beta, \alpha$.

答：(1)

$$\left[(1-\tilde{P})(n-1)+\frac{n+1}{(1-\tilde{v})^{n}}\right]\cdot[(1-\tilde{v})(n+1)-(n-1)]=4n(1-\tau)$$

(2)

$$\begin{cases}\gamma=1\\ \delta=n+1\\ \beta=\dfrac{1}{n}\\ \alpha=1-\dfrac{2}{n}\end{cases}$$

【题 4.8】 已知：Clausius 气体的状态方程是

$$\left[P+\frac{a}{T(v+c)^{2}}\right](v-b)=RT$$

其临界温度、临界压强和临界 mol 容积分别是

$$\begin{cases}T_c=\sqrt{\dfrac{8a}{27(b+c)R}}\\ P_c=\sqrt{\dfrac{aR}{216(b+c)^{3}}}\\ v_c=3b+2c\end{cases}$$

设

$$\begin{cases}\tau=\left(1-\dfrac{T}{T_c}\right)\\ \tilde{v}=\left(1-\dfrac{v}{v_c}\right)\\ \tilde{P}=\left(1-\dfrac{P}{P_c}\right)\end{cases}$$

求：(1) 用 $(\tau,\tilde{v},\tilde{P})$ 表示的 Clausius 气体的状态方程；

(2) 临界指数 $\gamma,\delta,\beta,\alpha$.

答：(1) Clausius 气体的状态方程可以被改写为

$$\left\{(1-\tilde{P})+\frac{27(b+c)^{2}}{(1-\tau)[(1-\tilde{v})(3b+2c)+c]^{2}}\right\}[(1-\tilde{v})(3b+2c)-b]=8(b+c)(1-\tau)$$

当 $c=0$ 时，即为 Berthelot 气体的状态方程，而上式成为

$$\left\{(1-\tilde{P})+\frac{3}{(1-\tau)(1-\tilde{v})^{2}}\right\}(2-3\tilde{v})=8(1-\tau)$$

即

$$(1-\tilde{P})(1-\tilde{v})^{2}(2-3\tilde{v})=8(1-\tau)(1-\tilde{v})^{2}-\frac{3(2-3\tilde{v})}{(1-\tau)}$$

(2)

$$\begin{cases}\gamma=1\\ \delta=3\\ \beta=\dfrac{1}{2}\\ \alpha=0\end{cases}$$

【题 4.9】 已知:某真实气体的状态方程是

$$\left(P+\frac{a}{T^{n}v^{2}}\right)(v-b)=RT$$

其临界温度、临界压强和临界 mol 容积分别是

$$\begin{cases}T_c=\left(\dfrac{8a}{27bR}\right)^{\frac{1}{n+1}}\\ P_c=\dfrac{1}{8b}\left(\dfrac{8aR^{n}}{27b}\right)^{\frac{1}{n+1}}\\ v_c=3b\end{cases}$$

设

$$\begin{cases}\tau=\left(1-\dfrac{T}{T_c}\right)\\ \tilde{v}=\left(1-\dfrac{v}{v_c}\right)\\ \tilde{P}=\left(1-\dfrac{P}{P_c}\right)\end{cases}$$

求:(1) 用$(\tau,\tilde{v},\tilde{P})$表示的某真实气体的状态方程;
(2) 临界指数 $\gamma,\delta,\beta,\alpha$.

答:(1)

$$\left[(1-\tilde{P})+\frac{3}{(1-\tau)^{n}(1-\tilde{v})^{2}}\right](2-\tilde{v})=8(1-\tau)$$

(2)

$$\begin{cases}\gamma=1\\ \delta=3\\ \beta=\dfrac{1}{2}\\ \alpha=0\end{cases}$$

【题 4.10】 已知:Dieterici 气体(B)的状态方程为

$$P=\frac{RT}{v-b}\exp\left(-\frac{a}{RT^{n}v}\right)$$

其临界温度、临界压强和临界 mol 容积分别是

$$\begin{cases}T_c=\left(\dfrac{a}{4bR}\right)^{\frac{1}{n}}\\ P_c=\dfrac{R}{b}\left(\dfrac{a}{4bR}\right)^{\frac{1}{n}}e^{-2}\\ v_c=2b\end{cases}$$



设

$$\begin{cases} \tau = \left(1 - \dfrac{T}{T_c}\right) \\ \widetilde{v} = \left(1 - \dfrac{v}{v_c}\right) \\ \widetilde{P} = \left(1 - \dfrac{P}{P_c}\right) \end{cases}$$

求：(1) 用$(\tau, \widetilde{v}, \widetilde{P})$表示的 Dieterici 气体(B)的状态方程；

(2) 临界指数 $\gamma, \delta, \beta, \alpha$.

答：(1)

$$\frac{1 - \widetilde{P}}{1 - \tau} = \frac{1}{1 - 2\widetilde{v}} \exp\left[- \frac{1}{(1 - \tau)^n (1 - \widetilde{v})} \right]$$

(2)

$$\begin{cases} \gamma = 1 \\ \delta = m \\ \beta = \dfrac{1}{m - 1} \quad (m \to \infty) \\ \alpha = \dfrac{m - 3}{m - 1} \end{cases}$$

【题 4.11】 已知：van der Waals 气体的临界指数为

$$\begin{cases} \alpha = 0 \\ \beta = \dfrac{1}{2} \\ \gamma = 1 \\ \delta = 3 \end{cases}$$

并且平均场理论只对空间维数 $s = 4$ 成立.

求：临界指数 η 和 ν.

答：

$$\begin{cases} \nu = \dfrac{1}{2} \\ \eta = 0 \end{cases}$$



下部

非平衡态统计力学

第 5 章 非平衡态统计力学的动理学理论

一个系统不处于平衡态，它的熵将如何？

——J. W. Gibbs 的笔记

整个说来，对非平衡态问题的兴趣已大大增加了．这是有多种原因的．正如在耗散结构中显示出的自组织与不可逆过程之间的紧密联系的发现，促使在物理、化学和生物方面的许多工作．但是，除此之外，当前还确信在今天仍在继续进行观察的早期宇宙和球状模型的真实结构中，非平衡态过程起着重要的作用．

——I. Prigogine：《非平衡态统计力学》

在不平衡态之气体，可能有热能、动量及质量，由气体之一处，流（或称输运）至另一处．此三种流动所生的现象，为热之传导、黏性运动及气体扩散．此三现象，各有其半理论性半经验性的理论及其方程式．但基本的理论，则系气体运动论，尤其系专对非平衡态气体之 Boltzmann 方程式．

——吴大猷：《热力学、气体运动论及统计力学》

“动理学”这一译名是王竹溪先生提出的，“Kinetics”从前译为“运动学”．

传统的“非平衡态统计力学的动理学理论”，就其物理内容来说，实际上就是“气体分子运动论”．L. Boltzmann 的原著，书名就是《Lectures on Gas Theory》．吴大猷先生的《热力学、气体运动论及统计力学》和《Kinetic Equations of Gases and Plasmas》二书的书名中就有“气体运动论”和“Kinetic Equations”．看上去似乎“气体分子运动论”这一名称过于坦率和“没有文化”，但它实质上与高雅的（传统的）“动理学”是一回事．在中学物理和大学普通物理中，许多人都已领教过初等“气体分子运动论”，它无非是“弹性碰撞”、“自由程”这些概念的组合．究其本质，无非是“Lagrange 描述”．

传统的“非平衡态统计力学的动理学理论”或“气体分子运动论”的核心是传统“Boltzmann 方程”（或者被称为传统“Boltzmann 微分-积分方程”）．建立“Boltzmann 方程”的目的，乃是为了定义和计算“非平衡态”的熵，导出和证实甚至能够修正流体动力学的基本微分方程组，并且顺带计算一下诸如黏滞系数、电导率、热传导系数、扩散系数等“不可逆”系数．

物理学家追求理论的正统性和一致性．为了使“Boltzmann 方程”的导得“系出名

门"、有一个"高贵"的出身,有"好事者"如 BBGKY 等人,就从"系综理论"的"Liouville 方程"出发,推出了一组"BBGKY 连锁方程".然后对这组"连锁方程"采用与在推导"传统 Boltzmann 方程"时采用的差不多的近似条件和方法,居然也得到了传统的"Boltzmann 方程".BBGKY 等人的成功大大鼓舞了化学-物理学家 I. Prigogine,以致 Prigogine 在他的《非平衡态统计力学》(《Non-Equilibrium Statistical Mechanics》, Interscience Pub., 1962;中译本,上海科学技术出版社,1984)一书中一时兴起,将"Liouville 方程"奉为无论是"平衡态统计力学"还是"非平衡态统计力学"的始祖.他的这一倡议,在物理学界一呼百应.现在,"Liouville 方程"是统计力学最基本的方程这一观点,已成为物理学家的普遍认识.后来,N. N. Bogoliubov 在首创"量子统计力学"时,也将"Liouville 方程"推广为"量子 Liouville 方程"(又被称为"von Neumann 方程"),并以"量子 Liouville 方程"作为"量子统计力学"最基本的方程进行演绎.至于目前"量子统计力学"的是非对错、进退得失,智仁难判.

在传统"Boltzmann 方程"的推导过程中,存在的主要问题是:

(1) 推导的出发点并非完全是"Euler 描述"的统计力学,而主要是"Lagrange 描述"的气体运动论;

(2) "碰撞项"中被进行"统计平均"的不全是"内参量",而且同时还含有"外参量";

(3) 作为力学过程的"弹性碰撞"以及作为粒子(气体分子)形态的"光滑弹性球体"都是十分特殊的物理模型,没有任何普遍意义;

(4) Boltzmann 方程中的"碰撞项"从形式上看仅仅适合讨论"μ 相空间"中的问题,而对"Γ 相空间"中的问题束手无策;

(5) 推导过程违背 Einstein 的"逻辑简单性"原则,而且在方程等号两边使用的是两套完全不同的逻辑.

众所周知,统计力学必须是 Euler 描述的,必须是"系综"的.早期的"Maxwell-Boltzmann 统计和 Darwin-Fowler 统计"已经过气、过时并且不再适用.然而,"气体分子运动论"却不是"系综"的,而是 Lagrange 描述的.由"气体分子运动论"导得的传统"Boltzmann 方程"尤其是其中的"碰撞项"因而当然也必然是 Lagrange 描述的,也必然不是"系综"的.夹在 Euler 描述的热力学以及流体动力学和"系综理论"的统计力学之间的传统"Boltzmann 方程"竟然是 Lagrange 描述的,而不是"系综"的,这无论如何说不过去,无论如何都让物理学家如鲠在喉、心有不甘.再说,由作为"系综理论"典范的"Liouville 方程"出发,(借助于"气体分子运动论")竟然导出一个"非系综理论"的"Boltzmann 方程",也确实使人匪夷所思、很不是味、回不过神来.物理学家既然追求理论的正统性和一致性,就有必要重新改写"Boltzmann 方程"尤其是其中违背 Einstein 的"逻辑简单性"原则的"碰撞项",以适应 Euler 描述和"系综理

论"的统一需要.

物理学家无法也无须改变"气体分子运动论"之中的"Lagrange 描述",但是有能力也有办法用"系综理论"来改造"传统 Boltzmann 方程".重新改写后的"Boltzmann 方程"可以被命名为"Boltzmann-Gibbs 方程".

"Boltzmann-Gibbs 方程"也是一种非线性的微分-积分方程,但在形式上要比传统的"Boltzmann 方程"简单(尽管在物理学上更为基本).它的精确解可以与量子力学中的"立方非线性 Schrödinger 方程"的精确解相比拟.但是,与"立方非线性 Schrödinger 方程"的"时间可逆"不同的是,"Boltzmann-Gibbs 方程"关于时间是"不可逆"的.

流体动力学基本方程组与"Boltzmann 方程"相辅相成:有时候可以从"Boltzmann 方程"的精确解求得流体动力学基本方程组的精确解,有时候又可以从流体动力学基本方程组的精确解求得"Boltzmann 方程"的精确解.这要看何种需要:是为了精确、严格还是为了方便、容易.一般来说,求解"Boltzmann 方程"不易,但精确,而求解流体动力学基本方程组则正好相反.当然能够得到的流体动力学基本方程组的精确解也没有多少.

流体动力学基本方程组是物理学中为数不多的几个比较基本的方程组之一.许多物理学分支学科的基本方程组都可以被化为流体动力学基本方程组,除了"非平衡态热力学"的基本方程组活脱就是流体动力学基本方程组外,甚至连量子力学 Schrödinger 方程等也有"流体动力学表象";因而,流体动力学基本方程组的求解意义重大.当然流体动力学基本方程组的严格求解又与求解"Boltzmann 方程"有关,于是便有了现在的"非平衡态统计力学的动理学理论".

5.1 BBGKY 方程序列

"BBGKY 方程序列"(或"BBGKY 方程链"、"BBGKY 连锁方程")是由前苏联的 N. N. Bogoliubov(1909～1992)、英国的 M. Born(1882～1970)和 H. S. Green、美国的 J. G. Kirkwood(1907～1959)以及法国的 J. Yvon,为从理论上导出 Boltzmann 方程的目的而建立起来的,其出发点是 Hamilton 力学和 Liouville 方程.

5.1.1 系综的"约化"数密度

在 2.1 节中,曾涉及 Liouville 方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + [\varepsilon, \rho] = 0 \tag{5.1}$$

式中 ρ 为系综的“数密度”，$\epsilon(p_k,q_k,t)$ 为粒子的 Hamiltonian.

为了书写方便，记(注意与 2.6 节中记号之间的区别)

$$\xi_k = (p_k, q_k) \quad (k = 1,\cdots,N) \tag{5.2}$$

式中动量 p 和位形 q 皆为有 m 个分量的“矢量”. 因而

$$\rho = \rho(\xi_k, t) \quad (k = 1,\cdots,N) \tag{5.3}$$

任何一个微观力学量 O 都可以被表示成 ξ_k 的函数 $O(\xi_1,\cdots,\xi_N)$，而且其平均值可被表示成

$$\langle O(t)\rangle = \int O(\xi_1,\cdots,\xi_N)\rho(\xi_1,\cdots,\xi_N;t)\mathrm{d}^N\xi \tag{5.4}$$

式中 $\mathrm{d}^N\xi = \mathrm{d}\xi_1 \cdot \cdots \cdot \mathrm{d}\xi_N = \prod_{k=1}^{N}\mathrm{d}\xi_k$. 在进行上述平均值运算时所遇到的主要困难源于 O 是关于 ξ_k 的多变量函数，因而须要做几乎是无限多重的重积分.

然而对于全同粒子系统，由于每个粒子对力学量的贡献是相同的，因此 O 对于任何两个 ξ_k(比如说 ξ_i 和 ξ_j)的“对易”具有对称性，即

$$O(\xi_1,\cdots,\xi_i,\cdots,\xi_j,\cdots,\xi_N) = O(\xi_1,\cdots,\xi_j,\cdots,\xi_i,\cdots,\xi_N) \tag{5.5}$$

在数学上，具有这种对称性的函数一定可以被展开成如下形式的多项式：

$$O(\xi_1,\cdots,\xi_N) = \sum_{\lambda=0}^{N} O_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda) \tag{5.6}$$

式中

$$\begin{cases} O_0 = o_0 \\ O_1 = No_1(\xi_1) \\ O_2 = \dfrac{N!}{2!(N-2)!}o_2(\xi_1,\xi_2) \\ \vdots \\ O_\lambda = \dfrac{N!}{\lambda!(N-\lambda)!}o_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda) \end{cases} \tag{5.7}$$

其中 o_0 是一个常数；$o_1(\xi_1)$ 是并且仅仅是 ξ_1 的函数；$o_2(\xi_1,\xi_2)$ 是并且仅仅是 (ξ_1,ξ_2) 的函数，它不能再分解为 ξ_1 或 ξ_2 的单变量函数……依此类推，$o_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)$ 是并且仅仅是 $(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)$ 的函数，它不能再分解成只涉及较少变量的函数. 例如，对于只有 3 个粒子的系统，有

$$\begin{cases} o_1 = o_1(\xi_1) + o_1(\xi_2) + o_1(\xi_3) = 3o_1(\xi_1) \\ o_2 = o_2(\xi_2,\xi_3) + o_2(\xi_3,\xi_1) + o(\xi_1,\xi_2) = 3o_2(\xi_1,\xi_2) \\ o_3 = o_3(\xi_1,\xi_2,\xi_3) \end{cases} \tag{5.8}$$

于是，计算力学量 $O(\xi_1,\cdots,\xi_N)$ 的平均值可以被转化为计算 $O_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)$ 的平均值：

$$\langle O\rangle = \sum_{\lambda=0}^{N}\langle O_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)\rangle = \sum_{\lambda=0}^{N}\langle\frac{N!}{\lambda!(N-\lambda)!}o_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)\rangle \tag{5.9}$$

对于相当多的实际问题，(5.6)式所表示的多项式中只涉及有限的项，即有

$$O_\lambda = 0 \quad (n < \lambda \leqslant N) \tag{5.10}$$

其中 n 是一个十分有限的数. 例如，当问题只涉及 2 个粒子之间的相互作用，有 $n=2$. 于是，平均值运算(5.4)式可以被换算为

$$\langle O\rangle = \sum_{\lambda=0}^{N}\frac{N!}{\lambda!(N-\lambda)!}\langle o_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)\rangle \tag{5.11}$$

式中

$$\langle o_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)\rangle = \int o_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)\rho(\xi_1,\cdots,\xi_N)\mathrm{d}^N\xi \tag{5.12}$$

由于 $o_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)$ 仅仅是 $(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)$ 的函数，所以(5.12)式可被写成

$$\langle o_\lambda\rangle = \int o_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)\left[\int\rho(\xi_1,\cdots,\xi_N)\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi\right]\mathrm{d}^\lambda\xi \tag{5.13}$$

式中 $\mathrm{d}^\lambda\xi = \mathrm{d}\xi_1\cdot\cdots\cdot\mathrm{d}\xi_\lambda = \prod_{k=1}^{\lambda}\mathrm{d}\xi_k$. 上述(5.13)式等号右边积分号下方括号内的量只涉及对

$$\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi = \mathrm{d}\xi_{\lambda+1}\cdot\cdots\cdot\mathrm{d}\xi_N = \prod_{k=\lambda+1}^{N}\mathrm{d}\xi_k$$

的积分，其总效果为：使方括号内的量不再是 $(\xi_{\lambda+1},\cdots,\xi_N)$ 这些量的函数，而仅仅是 $(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)$ 这些量的函数；记方括号内的量为

$$f_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda) = \int\rho(\xi_1,\cdots,\xi_N)\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi \tag{5.14}$$

于是，(5.11)式变换为

$$\langle O\rangle = \sum_{\lambda=0}^{N}\frac{N!}{\lambda!(N-\lambda)!}\int o_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)f_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)\mathrm{d}^\lambda\xi \tag{5.15}$$

由(5.14)式所定义的 $f_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)$ 与系综数密度 $\rho(\xi_1,\cdots,\xi_N)$ 在统计计算中处于相同的地位，其区别仅在于前者只涉及 λ 个粒子 $(\lambda\leqslant N)$ 的相空间，因而 $f_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)$ 可以被称为“约化数密度”或“约化分布函数”.

根据(5.14)式，有

$$\int f_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)\mathrm{d}^\lambda\xi = \int\rho(\xi_1,\cdots,\xi_N)\mathrm{d}^N\xi = 1 \tag{5.16}$$

因此“约化数密度”或“约化分布函数” $f_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)$ 也是“归一化”的.

在有些文献中将“约化数密度”或“约化分布函数”定义为

$$f_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda) = V^\lambda\int\rho(\xi_1,\cdots,\xi_N)\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi \tag{5.17}$$

其“归一化”条件就应当是

$$\int f_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda)\mathrm{d}^\lambda\xi = V^\lambda \tag{5.18}$$

5.1.2 用"约化"数密度表示的 BBGKY 方程序列

因为

$$f_N(\xi_1,\cdots,\xi_N;t) = \rho(\xi_1,\cdots,\xi_N;t) \tag{5.19}$$

和

$$f_\lambda(\xi_1,\cdots,\xi_\lambda;t) = \int f_N(\xi_1,\cdots,\xi_N;t)\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi \tag{5.20}$$

所以,Liouville 方程(5.1)式可以被写成

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + [\varepsilon_N, f_N] = 0 \tag{5.21}$$

式中 ε_N 是N 个粒子系统的 Hamiltonian.

由(5.20)式,用(5.21)式,有

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_\lambda}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t}\left[\int f_N(\xi_1,\cdots,\xi_N;t)\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi\right] \\ &= \int \frac{\partial}{\partial t} f_N(\xi_1,\cdots,\xi_N;t)\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi \\ &= \int [f_N, \varepsilon_N]\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi\end{aligned} \tag{5.22}$$

若

$$\varepsilon_N = \sum_{i=1}^N\left[\frac{(p_i)^2}{2m} + V(q_i)\right] + \sum_{1\leqslant i<j\leqslant N} U_{ij}(q_i, q_j) \tag{5.23}$$

其中 $V(q_i)$是第i 个粒子在外场中的势能,$U_{ij}(q_i,q_j)$是第i 个粒子和第j 个粒子之间的相互作用势能.则(5.22)式就是

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_\lambda}{\partial t} &= \int\left[f_N, \sum_{i=1}^N\left(\frac{(p_i)^2}{2m} + V(q_i)\right)\right]\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi \\ &\quad + \int\left[f_N, \left(\sum_{1\leqslant i<j\leqslant N} U_{ij}(q_i,q_j)\right)\right]\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi\end{aligned} \tag{5.24}$$

对于(5.24)式等号右边的两个积分,在 $j>i>\lambda$ 条件下,因为在相空间的无穷远处 $f_N = 0$(为了保证 f_N 可"归一化"),所以可以用"分部积分法"(注意到 $\xi_k = (p_k, q_k)$)证明必有

$$\begin{cases}\displaystyle\iint\left[f_N, \sum_{i=1}^N\left(\frac{(p_i)^2}{2m} + V(q_i)\right)\right]\mathrm{d}\xi_i = 0 \\ \displaystyle\int[f_N, U_{ij}]\mathrm{d}\xi_i\mathrm{d}\xi_j = 0\end{cases} \quad (j > i > \lambda) \tag{5.25}$$

将(5.25)式代入(5.24)式,得到

$$\frac{\partial f_\lambda}{\partial t}=\int\left[f_N,\sum_{i=1}^{\lambda}\left(\frac{(p_i)^2}{2m}+V(q_i)\right)\right]\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi$$
$$+\int\left[f_N,\left(\sum_{1\leqslant i<j\leqslant\lambda}U_{ij}(q_i,q_j)\right)\right]\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi$$
$$+\int\sum_{i=1}^{\lambda}\sum_{j=\lambda+1}^{N}\frac{\partial U_{ij}}{\partial q_i}\frac{\partial f_N}{\partial p_i}\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi \tag{5.26}$$

记 λ 个粒子的 Hamiltonian 为

$$\varepsilon_\lambda=\sum_{i=1}^{\lambda}\left[\frac{(p_i)^2}{2m}+V(q_i)\right]+\sum_{1\leqslant i<j\leqslant\lambda}U_{ij}(q_i,q_j) \tag{5.27}$$

则(5.26)式就是(利用(5.20)式)

$$\frac{\partial f_\lambda}{\partial t}=\int[f_N,\varepsilon_\lambda]\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi+\int\sum_{i=1}^{\lambda}\sum_{j=\lambda+1}^{N}\frac{\partial U_{ij}}{\partial q_i}\frac{\partial f_N}{\partial p_i}\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi$$
$$=[f_\lambda,\varepsilon_\lambda]+\int\sum_{i=1}^{\lambda}\sum_{j=\lambda+1}^{N}\frac{\partial U_{ij}}{\partial q_i}\frac{\partial f_N}{\partial p_i}\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi \tag{5.28}$$

再利用全同粒子系统中 f_N 对于 ξ_i 的对称性,有(利用(5.20)式)

$$\int\sum_{i=1}^{\lambda}\sum_{j=\lambda+1}^{N}\frac{\partial U_{ij}}{\partial q_i}\frac{\partial f_N}{\partial p_i}\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi=(N-\lambda)\int\sum_{i=1}^{\lambda}\frac{\partial U_{i,\lambda+1}}{\partial q_i}\frac{\partial f_N}{\partial p_i}\mathrm{d}^{N-\lambda}\xi$$
$$=(N-\lambda)\int\sum_{i=1}^{\lambda}\frac{\partial U_{i,\lambda+1}}{\partial q_i}\frac{\partial f_{\lambda+1}}{\partial p_i}\mathrm{d}\xi_{\lambda+1} \tag{5.29}$$

于是,最后得到的运动方程即“BBGKY 方程链”是

$$\frac{\partial f_\lambda}{\partial t}+[\varepsilon_\lambda,f_\lambda]=(N-\lambda)\int\sum_{i=1}^{\lambda}\frac{\partial U_{i,\lambda+1}}{\partial q_i}\frac{\partial f_{\lambda+1}}{\partial p_i}\mathrm{d}\xi_{\lambda+1} \tag{5.30}$$

5.1.3 讨论

“BBGKY 方程链”是一组连锁的方程:在 f_1 的方程式中含有 f_2,在 f_2 的方程式中含有 f_3……依此类推.因此正如吴大猷先生所说,从理论上讲,求解“BBGKY 方程链”的困难与求解 Liouville 方程的困难是一样的.(不过,在本书的 1.4 节中已经成功地得到了 Liouville 方程的精确解.)但是,导出 BBGKY 方程链的目的之一是为了“验证”和诠释 Boltzmann 方程,所以具体求解“BBGKY 方程链”的近似方法有:

(1) 找一个适当的参数将 f_λ 进行展开,作近似解;

(2) 将 BBGKY 方程链的连锁在某一处切断,构建一组封闭的方程式;

(3) 引入某种初始条件先解出 f_1.

在吴大猷先生的《热力学、气体运动论及统计力学》(台北,联经出版事业公司,1979;北京,科学出版社,1983)一书中对用“多时标方法”求解 BBGKY 方程链作了简单的介绍.

5.2 Boltzmann 方程

5.2.1 由 BBGKY 方程链推导 Boltzmann 方程

"BBGKY 方程链"是由 N 个方程耦合在一起的方程组,而 N 又是一个非常大的数,因此要精确求解"BBGKY 方程链"几乎是不可能的,除非直接求解 Liouville 方程.

为了"验证"和诠释 Boltzmann 方程,H. J. Kreuzer 引入适当的近似,对"BBGKY 方程链"在某处进行截断,然后应用某种假设以解出一些"约化数密度"或"约化分布函数",并将结果与"传统 Boltzmann 方程"的解相比较.在实际问题中,主要感兴趣的是单粒子的"约化数密度"$f_1(\xi_1)$和双粒子的"约化数密度"$f_2(\xi_1,\xi_2)$.这种方法,可以被视为"由 BBGKY 方程链推导传统 Boltzmann 方程".

BBGKY 方程链的第一、第二两个方程是

$$\begin{cases}\dfrac{\partial f_1}{\partial t}+[\varepsilon_1,f_1]=(N-1)\displaystyle\int\frac{\partial U_{12}}{\partial q_1}\frac{\partial f_2}{\partial p_1}\mathrm{d}q_2\mathrm{d}p_2\\ \dfrac{\partial f_2}{\partial t}+[\varepsilon_2,f_2]=(N-2)\displaystyle\int\left(\frac{\partial U_{13}}{\partial q_1}\frac{\partial f_3}{\partial p_1}+\frac{\partial U_{23}}{\partial q_2}\frac{\partial f_3}{\partial p_2}\right)\mathrm{d}q_3\mathrm{d}p_3\end{cases}\tag{5.31}$$

式中

$$\begin{cases}[\varepsilon_1,f_1]=\dfrac{p_1}{m}\dfrac{\partial f_1}{\partial q_1}-\dfrac{\partial V(q_1)}{\partial q_1}\dfrac{\partial f_1}{\partial p_1}\\ [\varepsilon_2,f_2]=\dfrac{p_1}{m}\dfrac{\partial f_2}{\partial q_1}+\dfrac{p_2}{m}\dfrac{\partial f_2}{\partial q_2}-\dfrac{\partial[V(q_1)+U_{12}]}{\partial q_1}\dfrac{\partial f_2}{\partial p_1}-\dfrac{\partial[V(q_2)+U_{12}]}{\partial q_2}\dfrac{\partial f_2}{\partial p_2}\end{cases}\tag{5.32}$$

可以看出,第一个方程的等号右边涉及 f_2,而第二个方程的等号右边涉及 f_3,因而光凭这两个方程是无法构成封闭的方程组的.

为了构成封闭的方程组,引入的第一个合理假定是去除 f_3,因为 3 粒子之间的相互作用比较 2 粒子之间的相互作用的几率要小得多.因而,(5.31)式中的第二个方程被改写成

$$\frac{\partial f_2}{\partial t}+[\varepsilon_2,f_2]=0\tag{5.33}$$

出于相同的理由,引入的第二个合理假定是:两个分子之间的相互作用力仅与它们之间的距离有关.即

$$U_{ij}(q_1, q_2) = U(|q_1 - q_2|) \tag{5.34}$$

另外,第三个假定并非必要的,即认为外场是保守的:

$$F(q) = -\frac{1}{m}\frac{\partial V(q)}{\partial q} \tag{5.35}$$

于是,“BBGKY 方程链”的第一、第二两个方程(5.31)式可以被改写为以下封闭的方程组:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial f_1}{\partial t} + \dfrac{p_1}{m}\dfrac{\partial f_1}{\partial q_1} - \dfrac{\partial V(q_1)}{\partial q_1}\dfrac{\partial f_1}{\partial p_1} = (N-1)\displaystyle\int \dfrac{\partial U(|q_1 - q_2|)}{\partial q_1}\dfrac{\partial f_2}{\partial p_1}\mathrm{d}q_2\mathrm{d}p_2 \\ \dfrac{\partial f_2}{\partial t} + \dfrac{p_1}{m}\dfrac{\partial f_2}{\partial q_1} + \dfrac{p_2}{m}\dfrac{\partial f_2}{\partial q_2} - \dfrac{\partial[V(q_1) + U(|q_1 - q_2|)]}{\partial q_1}\dfrac{\partial f_2}{\partial p_1} \\ \quad - \dfrac{\partial[V(q_2) + U(|q_1 - q_2|)]}{\partial q_2}\dfrac{\partial f_2}{\partial p_2} = 0 \end{cases} \tag{5.36}$$

式中

$$\begin{cases} f_1 = f_1(q_1, p_1; t) \\ f_2 = f_2(q_1, p_1; q_2, p_2; t) \end{cases} \tag{5.37}$$

方程组(5.36)式在原则上是可解的,但是在实际操作上求解的难度相当大.为此,应用概率论的原理,可以引入第四个假定,即混沌性假定:在同一时刻在(q_1, p_1)处找到一个粒子而在(q_2, p_2)处找到另一个粒子的联合几率,简单地等于在(q_1, p_1)处找到一个粒子的几率和在(q_2, p_2)处找到另一个粒子的几率的乘积.即

$$f_2(q_1, p_1; q_2, p_2; t) = f_1(q_1, p_1; t)f_1(q_2, p_2; t) \tag{5.38}$$

这一假定实际上就是认为两个粒子之间的距离较远,以至于在(q_1, p_1)处找到一个粒子的几率独立于在(q_2, p_2)处找到另一个粒子的几率.换言之,这一假定与第二个假定一样,仅对“稀薄气体”适用.

应用这些假定,并按“气体运动论”的方法假设气体分子是刚球之间的弹性碰撞,相对动量是$|p_1 - p|$.经过繁琐和冗长的分析和推导,最后得到

$$\begin{aligned} &\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial q} + F(q)\frac{\partial}{\partial p}\right]f_1(q, p, t) \\ &= N\int[f_1(q, \tilde{p}, t)f_1(q, \tilde{p}_1, t) - f_1(q, p, t)f_1(q, p_1, t)]|p_1 - p|b\mathrm{d}b\mathrm{d}\chi\mathrm{d}p_1 \end{aligned} \tag{5.39}$$

在方程(5.39)式中,已将(q_1, p_1)改为(q, p),而将(q_2, p_2)改为(q_1, p_1),同时将原来等号右边的$(N-1)$改为现在的 N(这不是什么原则问题),$\tilde{p}$ 为碰撞后的动量 p.方程(5.39)式等号右边积分中的$|p_1 - p|b\mathrm{d}b\mathrm{d}\chi$ 这一因子实际上是参照“Boltzmann 方程”的原始推导引入某种“气体运动论”的假设所得(例如假设气体分子是刚球之间的弹性碰撞,相对动量是$|p_1 - p|$等等,这些假设的引入难免会带有

物理学家本身的认识论烙印).这一因子在对 χ 积分(当然要代入上下限)后仅仅是 $|p_1-p|$ 的函数,可以被记为 $F^D(|p_1-p|)$.其中"碰撞参数"b 和 χ 的物理意义将在下文介绍.于是,方程(5.39)式可以被改写为

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}+\frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial q}+F(q)\frac{\partial}{\partial p}\right]f_1(q,p,t)$$

$$=N\int[f_1(q,\tilde{p},t)f_1(q,\tilde{p}_1,t)-f_1(q,p,t)f_1(q,p_1,t)]F^D(|p_1-p|)\mathrm{d}p_1 \quad (5.40)$$

具体的分析和推导,可参阅 H.J.Kreuzer 的《Nonequilibrium Thermodynamics and Its Statistical Foundations》(Clarendon Press,1981)中的 7.5 节.其分析和推导的物理思想,亦可参阅以下关于 Boltzmann 方程的原始推导.

方程(5.39)式,就是著名的 Boltzmann 方程(参阅(1.11)式).

吴大猷先生说:"所谓"Stosszahlansatz"(碰撞假设)系不可逆性的来源!由 Liouville 方程式,可导得 B-B-G-K-Y 系方程式,这些方程式是完全可逆的!如果由 B-B-G-K-Y 系获得 Boltzmann 方程式,则须引入另外的条件,如'开始条件'(和一些'近似')!"

5.2.2 Boltzmann 方程的原始推导

1. Boltzmann 方程的原始推导

Boltzmann 方程的原始推导并非是从 Liouville 方程或 BBGKY 方程链出发得到的,而是根据力学分析主要是"气体运动论"拼凑出来的(这种拼凑,与弹性力学中"推导"von Karman 方程类似).显然,从 Liouville 方程或 BBGKY 方程链出发进行推导,其主要目的是为了"模拟"Boltzmann 方程并对 Liouville 方程的"主导地位"作一个"自圆其说"的说明.在近代统计力学中,起主导作用的方程是 Liouville 方程,而 Boltzmann 方程只是"导出"方程,并且在其中扮演着不十分显眼的次要角色.但是 Boltzmann 方程的原始形式早就存在于物理学(气体分子运动论)中并起着十分关键的作用了,而且回想起来也不见有什么重大的反对意见,同时也几乎没有可以取而代之的其他方程(除了"非平衡态统计力学随机理论"中的"Fokker-Planck 方程"之外).

Boltzmann 方程的基本思想,最先是由 J.C.Maxwell 于 1866 年提出来的,而后才由 L.Boltzmann 加以数学公式化的.为了强调 Maxwell 的先导工作,D.Hilbert 曾将此方程称之为"Maxwell-Boltzmann 方程".Boltzmann 方程方程在用之于稀薄气体时,是相当精确的.这说明了该方程在某种程度上反映了客观真理.但是,Boltzmann 方程的适用范围仅此而已.到目前为止,对 Boltzmann 方程所作的不适当的推广,均以失败而告终.此外,按照某些"标准的"统计力学观点,由于 Boltzmann 方程不可能描述"涨落",因此它实际上被排斥在统计力学经典理论之外.

Boltzmann 设非平衡态气体分子的分布函数为 $f(x_k, v_k; t)$，当然将此分布函数写成 $f(q_k, p_k; t)$ 更为合理. 若气体分子之间没有碰撞，则每一个分子在 μ 空间的"相轨道"上作自由运动，其分布函数的改变为零，即

$$\frac{\mathrm{d}f(q_k, p_k; t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial f}{\partial t} + [\varepsilon, f] = 0 \tag{5.41}$$

或

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k}\frac{\partial f}{\partial q_k} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_k}\frac{\partial f}{\partial p_k} = 0 \tag{5.42}$$

亦可改写为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{q}_k \frac{\partial f}{\partial q_k} - \boldsymbol{F}_k \frac{\partial f}{\partial p_k} = 0 \tag{5.43}$$

(5.41)式至(5.43)式实际上就是 Liouville 方程. 书写时已经使用了 Einstein 求和约定.

为了按"气体运动论"拼凑出 Boltzmann 方程，Boltzmann 提出了一条所谓"碰撞数假设"(Stosszahlansatz)，即若气体分子之间存在碰撞时，必须将(5.41)式修改为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\varepsilon, f] = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \tag{5.44}$$

(5.44)式等号右边的 $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$ 被称为"碰撞的增加率"或"碰撞积分"，又被简称为"碰撞项".

以"气体运动论"为根据的"碰撞项"的推导如下.

首先假定气体分子都是"光滑"的弹性球体. 第一个分子的动量为 $p_k^{(1)}$，第二个分子的动量为 $p_k^{(2)}$(这里的 $p_k^{(1)}$ 和 $p_k^{(2)}$ 都是矢量，即每个 k 都有 1,2,3 三个值). 两个分子之间的相互作用势能为 $U(|q_k^{(2)} - q_k^{(1)}|)$，即此势能仅与两分子之间的绝对距离 $|q_k^{(2)} - q_k^{(1)}|$ 有关. 由于在"碰撞"发生时，$q_k^{(2)} = q_k^{(1)} = q_k$. 因而表示"碰撞"的场景可取在广义坐标空间，而不必取在相空间. 为简单起见，可设 $|q_k^{(2)} - q_k^{(1)}|$ 的延长线作为一根坐标轴. 若此两个分子碰撞后的动量分别是 $\tilde{p}_k^{(1)}$ 和 $\tilde{p}_k^{(2)}$，则由"弹性碰撞"假设所得到的动量守恒定律和机械能守恒定律，有

$$\begin{cases} \tilde{p}_k^{(1)} = \dfrac{1}{m^{(1)} + m^{(2)}}\left[(m^{(1)} - m^{(2)})p_k^{(1)} + 2m^{(2)}p_k^{(2)}\right] \\ \tilde{p}_k^{(2)} = \dfrac{1}{m^{(1)} + m^{(2)}}\left[2m^{(1)}p_k^{(1)} - (m^{(1)} - m^{(2)})p_k^{(2)}\right] \end{cases} \tag{5.45}$$

式中 $m^{(1)}$ 和 $m^{(2)}$ 分别为第一个分子和第二个分子的质量. 由(5.45)式，不管 $m^{(1)}$ 和 $m^{(2)}$ 是否相等，都有

$$|J| = \frac{\partial(\tilde{p}_k^{(2)}, \tilde{p}_k^{(1)})}{\partial(p_l^{(2)}, p_l^{(1)})} = 1 \tag{5.46}$$

即，碰撞前后的“动量空间的体积元”不变.

其次，根据由“弹性碰撞”假设所得到的动量守恒定律和机械能守恒定律，又有

$$\begin{cases} \tilde{p}_k^{(1)} + \tilde{p}_k^{(2)} = p_k^{(1)} + p_k^{(2)} \\ (\tilde{p}_k^{(1)})^2 + (\tilde{p}_k^{(2)})^2 = (p_k^{(1)})^2 + (p_k^{(2)})^2 \end{cases} \tag{5.47}$$

当引入两个分子之间的相对动量 g_k 和 $\tilde{g}_k$ 即

$$\begin{cases} g_k = p_k^{(2)} - p_k^{(1)} \\ \tilde{g}_k = \tilde{p}_k^{(2)} - \tilde{p}_k^{(1)} \end{cases} \tag{5.48}$$

后，由(5.47)式有

$$\tilde{g}_k^2 = g_k^2 \tag{5.49}$$

或

$$\tilde{g} = g \tag{5.50}$$

式中

$$\begin{cases} \tilde{g} = |\tilde{g}_k| \\ g = |g_k| \end{cases} \tag{5.51}$$

(5.50)式表示碰撞前后两个分子之间的相对动量的大小不变，但方向可以改变.

第三，若设两个分子的质心坐标为坐标原点 O，碰撞前后的“碰撞参数”或“瞄准距离”分别为 b 和 $\tilde{b}$. 则两个分子在碰撞前分别以动量$\frac{g_k}{2}$和$-\frac{g_k}{2}$向 O 点运动，而碰撞后分别以动量$\frac{\tilde{g}_k}{2}$和$-\frac{\tilde{g}_k}{2}$离开 O 点，并且根据角动量守恒定律有

$$|\tilde{g}_k|\tilde{b} = |g_k|b \tag{5.52}$$

将(5.50)式代入(5.52)式，得到

$$\tilde{b} = b \tag{5.53}$$

第四，为了计算在 $\mathrm{d}t$ 时间间隔内、原来位置在 $q_k \to q_k + \mathrm{d}q_k$ 之间、动量在 $p_k^{(1)} \to p_k^{(1)} + dp_k^{(1)}$ 的分子和动量在$p_k^{(2)} \to p_k^{(2)} + \mathrm{d}p_k^{(2)}$ 之间的其他分子之间发生碰撞的数目，可以设想在分子碰撞平面中过 O 点、沿 g_k 方向有一长度为 $|p_k^{(2)} - p_k^{(1)}|\mathrm{d}t = g\mathrm{d}t$ 的圆柱体，即处于此圆柱体内、并且与坐标原点 O 的相对动量为$(p_k^{(2)} - p_k^{(1)})$的分子必定会在 $\mathrm{d}t$ 时间间隔内与处于坐标原点O 的分子发生碰撞. 设圆柱体端平面的极角为 φ，则此圆柱体的体积是 $\left(\mathrm{d}t\iint gb\mathrm{d}b\mathrm{d}\varphi\right)$.

于是，在此圆柱体内，动量在 $p_k^{(1)} \to p_k^{(1)} + \mathrm{d}p_k^{(1)}$ 的分子数目，就等于在 $\mathrm{d}t$ 时间间隔内与处于坐标原点O 的一个分子发生碰撞的数目，即

$$f(q_k, p_k^{(1)}; t)\mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}t\iint gb\mathrm{d}b\mathrm{d}\varphi \tag{5.54}$$

而位置处于坐标原点 O 附近的 $\mathrm{d}q_k$ 范围内、动量在 $p_k^{(2)} \to p_k^{(2)} + \mathrm{d}p_k^{(2)}$ 之间的分子数目是

$$f(q_k, p_k^{(2)}; t)\mathrm{d}q_k \mathrm{d}p_k^{(2)} \tag{5.55}$$

第五，引入"分子混沌性假设"，即假定不同分子的运动是彼此互不相关的，则 $\mathrm{d}t$ 时间间隔内、原来位置在 $q_k \to q_k + \mathrm{d}q_k$ 之间、动量在 $p_k^{(1)} \to p_k^{(1)} + \mathrm{d}p_k^{(1)}$ 的分子和动量在 $p_k^{(2)} \to p_k^{(2)} + \mathrm{d}p_k^{(2)}$ 之间的其他分子之间发生碰撞的数目，应该等于(5.54)式和(5.55)式的乘积. 如果考虑到 $p_k^{(2)}$ 的各种可能性，还必须将此乘积对 $p_k^{(2)}$ 积分；如果考虑到单位时间内由元碰撞引起的对 f 的变化的贡献，则应该除以 $\mathrm{d}t$. 于是

$$J_- \mathrm{d}q_k \mathrm{d}p_k^{(1)} = \left[\int \mathrm{d}p_k^{(2)} \int_0^{q_0} \mathrm{d}b \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi b g f(q_k, p_k^{(1)}; t) f(q_k, p_k^{(2)}; t)\right] \mathrm{d}q_k \mathrm{d}p_k^{(1)} \tag{5.56}$$

与此相仿，对于逆碰撞，同样有

$$J_+ \mathrm{d}q_k \mathrm{d}p_k^{(1)} = \left[\int \mathrm{d}\tilde{p}_k^{(2)} \int_0^{q_0} \mathrm{d}\tilde{b} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \tilde{b} \tilde{g} f(q_k, \tilde{p}_k^{(1)}; t) f(q_k, \tilde{p}_k^{(2)}; t)\right] \mathrm{d}q_k \mathrm{d}\tilde{p}_k^{(1)} \tag{5.57}$$

由于相空间体积元的正则不变性，有

$$\mathrm{d}\tilde{p}_k^{(1)} \mathrm{d}\tilde{p}_k^{(2)} = \mathrm{d}p_k^{(1)} dp_k^{(2)} \tag{5.58}$$

将(5.50)式，(5.53)式和(5.58)式代入(5.56)式和(5.57)式，可以得到

$$J_+ - J_- = \iiint (\tilde{f}^{(1)} \tilde{f}^{(2)} - f^{(1)} f^{(2)}) g b \mathrm{d}b \mathrm{d}\varphi \mathrm{d}p_k^{(2)} \tag{5.59}$$

式中

$$\begin{cases} f^{(1)} = f(q_k, p_k^{(1)}; t) \\ f^{(2)} = f(q_k, p_k^{(2)}; t) \\ \tilde{f}^{(1)} = f(q_k, \tilde{p}_k^{(1)}; t) \\ \tilde{f}^{(2)} = f(q_k, \tilde{p}_k^{(2)}; t) \end{cases} \tag{5.60}$$

最后，将 $f^{(1)}$ 改为 f，与此同时将 $f^{(2)}$ 改为 $f^{(1)}$. 因为

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = J_+ - J_- \tag{5.61}$$

所以

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \iiint (\tilde{f} \tilde{f}^{(1)} - f f^{(1)}) g b \mathrm{d}b \mathrm{d}\varphi \mathrm{d}p_k^{(1)} \tag{5.62}$$

在一些文献中，更一般地设

$$b \mathrm{d}b \mathrm{d}\varphi = \Lambda(g, \chi) \mathrm{d}\Omega \tag{5.63}$$

式中 χ 为散射角(即两个分子碰撞前后相对动量之间的夹角)，$\Lambda(g, \chi)$ 是"微分散射截面"，$\mathrm{d}\Omega = 2\pi \sin\chi \mathrm{d}\chi$. 于是，完整的 Boltzmann 方程是

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\varepsilon, f] = \iint (\tilde{f} \tilde{f}^{(1)} - f f^{(1)}) g \Lambda(g, \chi) \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}p_k^{(1)} \tag{5.64}$$

式中“Hamiltonian”ε 是“非相对论”的，即

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + V(q_k) \tag{5.65}$$

式中 $V(q_k)$是分子的势能.

2. 关于 Boltzmann 方程的讨论

(1) 从 Boltzmann 方程的“碰撞项”的推导中可以发现存在的问题有：

① 推导的出发点并非完全是“Euler 描述”的统计力学，而主要是“Lagrange 描述”的气体运动论，因而“传统 Boltzmann 方程”实际上是“Euler 描述”的统计力学与“Lagrange 描述”的气体运动论的拼凑.

② “碰撞项”中被进行“统计平均”的不全是“内参量”(例如广义坐标 q_k 和广义动量 p_k)，而且同时还含有“外参量”(例如散射角 χ 等)，这对以“系综理论”为基本理念的统计力学来说是十分不妥的.

③ 作为力学过程的“弹性碰撞”以及作为粒子(气体分子)形态的“光滑弹性球体”都是十分特殊的物理模型，没有任何普遍意义(例如不能用它来讨论“量子散射”问题.若涉及“量子”之间的相互作用，则这种“弹性钢球”碰撞的模型就完全是错误的，例如在“凝聚态物理学”中就常常涉及“Fermi 子”之间的相互作用，见程开甲先生的《固体物理学》附注 15(人民教育出版社，1959))，对用“系综理论”建立动力学方程来说实在是太具体了.另外，由于“微分散射截面”与 $g = |p_k - p_k^{(1)}|$ 之间的函数关系对不同的“气体”、不同的物理状况有多种可能、其理论的“唯一性”和过分的“精确性”(参阅(5.74)式)亦都甚为可疑.

④ Boltzmann 方程中的“碰撞项”从形式上看仅仅适合讨论 3 维坐标空间和 3 维动量空间(“μ 相空间”)中的问题，而对高于 3 维坐标空间和高于 3 维动量空间(不一定是“Γ 相空间”)中的问题束手无策，这完全是由于对“碰撞”的描述只能是在“μ 相空间”中进行的所致.

⑤ 推导过程违背 Einstein 的“逻辑简单性”原则，而且在 Boltzmann 方程等号两边所运用的确实是两套完全不同的逻辑. Boltzmann 方程等号左边可以是“Γ 相空间”，而在 Boltzmann 方程等号右边却只能是“μ 相空间”，方程等号右边的适用范围比方程等号左边的适用范围来得狭窄.因而，Boltzmann 方程带有明显的“拼凑出来”的痕迹.

(2) 从 Boltzmann 方程的推导，尤其是“碰撞项”的推导中可以看出，Boltzmann 只考虑了两个分子之间的碰撞(即所谓“二体碰撞”)，而对两个以上分子之间的碰撞未加考虑.当然这无疑是抓住了主要矛盾，但因此却暗示了 Boltzmann 方程仅仅适用于稀薄气体，而对高密气体不适用.然而，在非平衡态统计力学草创初期，Boltzmann 方程在某种程度上起到了不可替代的奠基的、关键的作用.时至今日，在讨论某些更为复杂的问题时，也只是在传统的 Boltzmann 方程的基础之上，作些适

当的修改.此外,从另一角度来说,不考虑两个以上分子之间的碰撞,可以使得 Boltzmann 方程关于时间 t 不再对称,因而产生了"熵变".

(3) Boltzmann 所用的假设条件与从 BBGKY 方程链推导 Boltzmann 方程的假设条件是一样的,因此结果也是一样的.这一方面说明了 Liouville 作为统计力学的基本微分方程是完全正确的,另一方面也说明了"传统 Boltzmann 方程"是拼凑出来的.只不过假设条件对 BBGKY 来说是在分析过程中逐渐加进去的,而对 Boltzmann 来说则是一开头就加进去了.从这一意义上来看,"BBGKY 方程链"同样适用于高密气体.

(4) Boltzmann 认为同一 q_k 处找到两个分子的几率,等于 $f^{(1)}$ 和 $f^{(2)}$ 的乘积,实际上已经暗中假定了两个分子之间是完全独立无关的,并为分布函数 $f^{(1)}$ 或 $f^{(2)}$ 具有指数函数的形式按下了伏笔.吴大猷先生评论道:"此假定只是当分子确是完全独立的几何点(无碰撞的)情形是正确的.真正分子,有相互作用(亦即有碰撞的),则此假定只能视为一近似性的假设而已."所以这样的假设不是没有问题的.因而,在推导 Boltzmann 方程的过程中,究竟在什么场合引进什么样的假设比较合理,仍然是一个值得进一步仔细推敲的问题.

(5) Boltzmann 方程中"碰撞项"的存在,给方程的求解带来了极大的困难.为此,发展出了许多近似的解法.以往对"传统 Boltzmann 方程"的解法,基本上均非现在"求解非线性方程"的正确方法,而是如"迭代"、"微扰"之类的近似方法(这些近似方法实际上已经"抹平"了方程的非线性特征).

(6) 由于 Boltzmann 方程(5.64)式等号右边积分中的因子

$$\Lambda(g,\chi)\mathrm{d}\Omega = 2\pi\sin\chi\Lambda(g,\chi)\mathrm{d}\chi \tag{5.66}$$

在对 χ 积分(当然要代入积分的上下限)后仅仅是 $g=|p_k-p_k^{(1)}|$ 的函数,因而 Boltzmann 方程(5.64)式可以被改写为

$$\frac{\partial f}{\partial t}+[\varepsilon,f]=\int(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}-ff^{(1)})F^D(|p_k-p_k^{(1)}|)\mathrm{d}p_k^{(1)} \tag{5.67}$$

式中 $F^D(|p_k-p_k^{(1)}|)=F^D(g)$ 是 $g=|p_k-p_k^{(1)}|$ 的任意函数.若设

$$\begin{cases}\langle\tilde{F}^D(|p_k-p_k^{(1)}|)\rangle=\int F^D(|p_k-p_k^{(1)}|)\tilde{f}^{(1)}\mathrm{d}p_k^{(1)}\\ \langle F^D(|p_k-p_k^{(1)}|)\rangle=\int F^D(|p_k-p_k^{(1)}|)f^{(1)}\mathrm{d}p_k^{(1)}\end{cases} \tag{5.68}$$

分别是 $F^D(|p_k-p_k^{(1)}|)=F^D(g)$ 在以"分布函数" $\tilde{f}^{(1)}$ 和 $f^{(1)}$ 为标准的"分布"下的平均值,则 Boltzmann 方程(5.67)式又可以被改写为

$$\frac{\partial f}{\partial t}+[\varepsilon,f]=\tilde{f}\langle\tilde{F}^D\rangle-f\langle F^D\rangle \tag{5.69}$$

或者,进一步,若对(5.67)式中的 F^D 进行 Taylor 级数展开,则有

$$F^D(|p_k-p_k^{(1)}|)=F^D(g)$$

$$= C_1 | p_k - p_k^{(1)} | + \frac{C_2}{2!} | p_k - p_k^{(1)} |^2 + \cdots + \frac{C_n}{n!} | p_k - p_k^{(1)} |^n + \cdots \quad (5.70)$$

它等价于(5.64)式等号右边的积分 $\int g\Lambda(g,\chi)\mathrm{d}\Omega$. 在(5.70)式中略去高阶项(当然是对适当的物理问题而言)后,Boltzmann 方程(5.67)式还可以被写成

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\varepsilon, f] = C_1 \int (\tilde{f}\tilde{f}^{(1)} - ff^{(1)}) | p_k - p_k^{(1)} | \mathrm{d}p_k^{(1)}$$
$$= C_1 [\tilde{f}\langle \tilde{g} \rangle - f\langle g \rangle] \quad (5.71)$$

式中$\langle \tilde{g} \rangle$和$\langle g \rangle$分别是 $g = | p_k - p_k^{(1)} |$在以"分布函数"$\tilde{f}^{(1)}$和 $f^{(1)}$为标准的"分布"下的平均值.

(7) 由于 Boltzmann 方程(5.64)式(或(5.67)式、(5.69)式)的特解(分布函数) $f(p_k, q_k, t)$实际上"类似于"平衡态统计力学中的 Maxwell 分布(见(A.26)式,当然其中可能还有更复杂的势能项,而且与时间 t 有关,但动能项的形式是一样的):

$$f^{\mathrm{eq}}(p) = n \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m}[p_1^2 + p_2^2 + p_3^2]\right\} \quad (5.72)$$

因而 Boltzmann 方程(5.64)式(或(5.67)式,(5.69)式)中的"积分元"$\mathrm{d}p^{(1)}$也可以根据"非相对论"力学(在讨论 Boltzmann 方程时总是"非相对论"的)中动量 p 与动能 $\frac{p^2}{2m}$之间的关系化为 $\mathrm{d}\varepsilon^{(1)}$,即,例如可以写出(见(A.35)式)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\varepsilon, f] = \tilde{C}_1 \int (\tilde{f}\tilde{f}^{(1)} - ff^{(1)}) | p_k - p_k^{(1)} | \sqrt{\varepsilon^{(1)}} \mathrm{d}\varepsilon^{(1)} \quad (5.73)$$

有了这种认识之后,就可以利用"平衡态统计力学"的"正则系综"中的许多观念和计算方法.

(8) 对"等离子"气体而言,由于"Coulomb 力"是"长程力",因而绝大多数散射产生的偏角 χ 一般都很小. 因为其散射截面为

$$\Lambda(g,\chi) = \frac{m^2 e^4}{4 | p_k - p_k^{(1)} |^4} \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\chi}{2}\right)} \quad (5.74)$$

所以当以 $\chi_{\min}$作为"积分下限"时,它的 Boltzmann 方程是

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\varepsilon, f]$$
$$= -\pi e^4 \left[\ln\left(\sin\frac{\chi_{\min}}{2}\right)\right]$$
$$\cdot \frac{\partial}{\partial p_k} \int \frac{[| p_i - p_i^{(1)} |^2 \delta_{kl} - (p_k - p_k^{(1)})(p_l - p_l^{(1)})]}{| p_i - p_i^{(1)} |^3}$$
$$\cdot \left[\frac{\partial f(p_i)}{\partial p_l} f(p_i^{(1)}) - f(p_i) \frac{\partial f(p_i^{(1)})}{\partial p_l^{(1)}}\right] \mathrm{d}p_i^{(1)} \quad (5.75)$$

式中等号右边的"碰撞项"被称为"Landau 散射项"或"Fokker-Planck 散射项".

(9) 根据例 1.2,因为

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial f}{\partial t}+[\varepsilon,f]=f\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial p_k\partial p_l}\right)\left(\frac{\partial^2 D}{\partial\dot{q}_k\partial\dot{q}_l}\right)\tag{5.76}$$

所以当 $\varepsilon=\dfrac{p^2}{2m}+V(q_k)$时,可从 Boltzmann 方程(5.67)式得到"耗散函数"D 是

$$D=-\frac{m}{4\pi}\int\frac{1}{|\dot{q}_l-\dot{q}_l^{(1)}|}\left[\int f^{(2)}F^D(|\dot{q}_k^{(1)}-\dot{q}_k^{(2)}|)\mathrm{d}\dot{q}_k^{(2)}\right]\mathrm{d}\dot{q}_l^{(1)}\tag{5.77}$$

以及关于 $\tilde{f}$(是$\dot{\tilde{q}}_k$ 的函数)的类似的 $\tilde{D}$.问题是,在"Boltzmann 方程的原始推导"中有这样的"耗散函数",而在"由'BBGKY 方程链'推导 Boltzmann 方程"的过程中只有 Hamiltonian(5.27)式却没有"耗散函数",二者在物理上如何统一? 换言之,"Boltzmann 碰撞项"到底来自 Hamiltonian 中的"相互作用势能",还是来自"耗散函数"? Hamiltonian 中的"相互作用势能"是"耗散函数"吗? 也许,粒子之间的"弹性碰撞"可以归之于 Hamiltonian 中的"相互作用势能",而粒子之间的"非弹性碰撞"只能归之于"耗散函数"? 这些都是需要深思的.

5.2.3　用全面的系综理论重新推导 Boltzmann 方程:"Boltzmann-Gibbs 方程"

以上关于传统 Boltzmann 方程的推导(主要是关于"碰撞项"的推导)完全是拼凑出来的.吴大猷先生说:"Boltzmann 方程式中的$\left(\dfrac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$项,根本不能由力学得来."更严重的是,"碰撞项"除了"根本不能由力学得来"之外,而且根本与系综理论相悖! 细心的读者必定可以看出,其中最成问题的和最能招致质疑的正是以上所分析的:① 推导的出发点并非完全是"Euler 描述"的统计力学,而主要是"Lagrange 描述"的气体运动论;② "碰撞项"中被进行"统计平均"的不全是"内参量",而且同时还含有"外参量";③ 作为力学过程的"弹性碰撞"以及作为粒子(气体分子)形态的"光滑弹性球体"都是十分特殊的物理模型,没有任何普遍意义;④ Boltzmann 方程中的"碰撞项"从形式上看仅仅适合讨论"μ 相空间"中的问题,而对"Γ 相空间"中的问题束手无策;⑤ 推导过程违背 Einstein 的"逻辑简单性"原则,而且在 Boltzmann 方程等号两边所运用的确实是两套完全不同的逻辑.

所以,以上的原始推导经过仔细分析后显得很矛盾.用全面的"系综理论"统计力学思想重新推导 Boltzmann 方程的"碰撞项"因而显得很有必要、势在必行.

当然,对用全面的"系综理论"重新推导 Boltzmann 方程可以有见仁见智两种理解:① 这一重新推导的 Boltzmann 方程是彻底"系综理论"的,因而在理论上更为基本;② 为了避免在"哪一种描述的 Boltzmann 方程更为基本"这一问题上表错态,"稳

健的"说法则是,将"重新推导的 Boltzmann 方程"视为"传统 Boltzmann 方程"的一个最简单的特殊情况.

1. Boltzmann 方程的系综理论推导

在重新推导 Boltzmann 方程的"碰撞项"时,要始终注意"系综"概念的运用.

但是,在重新推导 Boltzmann 方程时,所涉及的"相空间"应当是"μ 空间"(这很容易从"传统 Boltzmann 方程"中看出来)而不是本书讨论平衡态统计力学时所用的"Γ 空间".

首先,由于"系综"的"μ 相空间""体积元"为 $\mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(1)} = \prod_{i=1}^{3}\mathrm{d}p_{k(i)}^{(1)}\mathrm{d}q_{k(i)}^{(1)}$,因而"系综"之"$\mu$ 相空间体积元"中的"相格数"为$\dfrac{\mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(1)}}{h^3}$,其中 h 为 Planck 常数. 于是,(单位时间内)在"μ 相空间体积元"$\mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(1)}$ 中"发现"动量为 $p_k^{(1)}$ 的粒子的"粒子数"是 $f^{(1)}\dfrac{\mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(1)}}{h^3}$. 式中 $f^{(1)}(p_k^{(1)}, q_k^{(1)}, t)$为 Boltzmann 分布函数.

其次,应用(对"稀薄气体"适用的)"分子混沌假设":(单位时间内)在"μ 相空间体积元"$\mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(1)}$ 中"同时发现"动量为 p_k 的粒子的"粒子数"是 $f\cdot f^{(1)}\dfrac{\mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(1)}}{h^3}$. 注意其中术语"同时发现"的确切物理含义!

第三,定义:(单位时间内)在"μ 相空间体积元"$\mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(1)}$ 中,"同时发现"(或"同时出现",此时 $q_k^{(1)} = q_k$)动量为 $p_k^{(1)}$ 的粒子和动量为 p_k 的粒子的"粒子数",就等于(或"正比于")"即将""碰撞"的次数(注意,这里所说的"碰撞"不一定是非得要真正地"碰"一下"撞"一下,只要是"同时同地发现",就等同于一次"碰撞". 另外,根据例 5.2 这里所说的"碰撞"也可以是"改变状态"). 于是

$$\mathrm{d}J_- = ff^{(1)}\frac{\mathrm{d}p_k^{(1)}\mathrm{d}q_k^{(1)}}{h^3} \tag{5.78}$$

式中 $f(p_k, q_k, t)$亦为 Boltzmann 分布函数. 从而,可以"简单地认为"(相当于已完成"化动量正则变换"或"化动能正则变换",即 f 和$f^{(1)}$已与广义坐标 $q_k^{(1)} = q_k$ 无关)

$$J_- = \frac{1}{h^3}\int\left[\int ff^{(1)}\mathrm{d}p_k^{(1)}\right]\mathrm{d}q_k^{(1)} = \frac{V}{h^3}\int ff^{(1)}\mathrm{d}p_k^{(1)} \tag{5.79}$$

式中关于 $\mathrm{d}q_k^{(1)}$ 的积分是"定积分",而关于 $\mathrm{d}p_k^{(1)}$ 的积分是"不定积分". 式中的容积 V,严格说来应当写成 $V_{(3)}$,以便于在 s 维的情况下推广为 $V_{(s)}$.

第四,对"碰撞后"的动量为 $\tilde{p}_k^{(1)}$ 的粒子和动量为 $\tilde{p}_k$ 的粒子作同样的推断和计算(只是将"即将""碰撞"或"即将""改变状态"一词换为"完成""碰撞"或"完成""改变状态"便成),亦可以"简单地认为"(相当于已完成"化动量正则变换"或"化动能正则变换",即 $\tilde{f}$ 和 $\tilde{f}^{(1)}$已与广义坐标 $q_k^{(1)} = q_k$ 无关)

$$J_+ = \frac{1}{h^3}\int\left[\int \widetilde{f}\widetilde{f}^{(1)}\mathrm{d}\widetilde{p}_k^{(1)}\right]\mathrm{d}q_k^{(1)} = \frac{V}{h^3}\int \widetilde{f}\widetilde{f}^{(1)}\mathrm{d}\widetilde{p}_k^{(1)} \tag{5.80}$$

根据$|J| = \dfrac{\partial(\widetilde{p}_k, \widetilde{p}_k^{(1)})}{\partial(p_l, p_l^{(1)})} = 1$，最后得到

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = J_+ - J_- = \frac{V}{h^3}\int(\widetilde{f}\widetilde{f}^{(1)} - ff^{(1)})\mathrm{d}p_k^{(1)} \tag{5.81}$$

由(5.81)式，可得“用全面的系综理论重新推导的 Boltzmann 方程”(可以被简称为“系综 Boltzmann 方程”或“Boltzmann-Gibbs 方程”)为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\varepsilon, f] = \frac{V}{h^3}\int(\widetilde{f}\widetilde{f}^{(1)} - ff^{(1)})\mathrm{d}p_k^{(1)} \tag{5.82}$$

式中“Hamiltonian”ε 是“非相对论”的，即

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + V(q_k) \tag{5.83}$$

而 $V(q_k)$是“系统”的势能(在完成“化动量正则变换”或“化动能正则变换”后，$\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m}$，另外注意 $V(q_k)$与容积 V 之间的区别).

2. 讨论

(1) 在用全面的系综理论重新推导 Boltzmann 方程时，只用到了两个基本假设，即：只考虑两个粒子之间的“碰撞”或“改变状态”(忽略 3 个粒子以上粒子之间的“碰撞”或“改变状态”)和“分子混沌假设”(f 与$f^{(1)}$，或 $\widetilde{f}$ 与 $\widetilde{f}^{(1)}$，互不相关). 其中第一个假设直接导致了 Boltzmann 方程的“不可逆性”和“Boltzmann 熵”的形成. 从基本假设数量的减少可以看出这种重新推导要比原始推导简明扼要得多.

(2) 在(5.79)式和(5.80)式中出现的 V(不要与(5.65)式中的势能 $V(q_k)$混淆了)为系统的容积(当 f 或 $\widetilde{f}$ 中的“Hamiltonian”ε 里没有势能时(5.79)式和(5.80)式是严格正确的). 然而当 f 或 $\widetilde{f}$ 中的“Hamiltonian”ε 里存在势能时，由对位形进行积分得到的 V 看上去是否“似乎有点问题”了呢？其实只要对系统的“Hamiltonian”ε 做一次“化动量正则变换”或“化动能正则变换”(参阅沈惠川：《经典力学》，中国科学技术大学出版社，2006)，就可以将其中的势能化为“乌有”，因而这不是什么问题. 于是，在求解 Boltzmann 方程(5.82)式之前，必须首先例行一次“化动能正则变换”的公事，便可保无虞.(在求解 Liouville 方程的精确解时，也要首先进行一次“化动量正则变换”或“化动能正则变换”. 看来，这样的“正则变换”对求解 Liouville 方程或 Boltzmann 方程此类方程是必不可少的了！)

(3) 一般来说，Boltzmann 方程中的“Hamiltonian”ε 的形式都是确定的；所谓“求解 Boltzmann 方程”无非是解出 f 或 $\widetilde{f}$ 的具体函数形式. 从这一意义上来说，“系综 Boltzmann 方程”或“Boltzmann-Gibbs 方程”(5.82)式已经足够精确了，在形式上

也来得更为简洁.而传统 Boltzmann 方程(5.64)式中关于"微分散射截面"$\Lambda(g,\chi)$的计算(姑且不谈是否符合"系综理论")实际上是十分不方便的(当然也是多余的和并非本质的),其实没有多大的意思,属自我安慰性质而已.同时其中关于"立体角"$\mathrm{d}\Omega$ 的计算则是看上去简单而其实是众说纷纭的(主要是关于散射角 χ 的取值范围,例如可参阅(5.74)式).

(4)"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式中与"传统 Boltzmann 方程"(5.64)式中的主要部分($\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}-ff^{(1)}$)是相同的,因而不影响以下 5.3 节中关于"Boltzmann 的 H 定理"的讨论和 5.6 节中由 Boltzmann 方程导出"流体动力学的基本方程"的计算,甚至也不影响以下 6.1 节第二段中由 Boltzmann 方程推导 Fokker-Planck 方程的整个过程(其推导过程亦可参阅黄祖洽等《输运理论》,科学出版社,1987:6.5 及 5.2).老一些的教科书中,在类似于 5.3 节、5.6 节和 6.1 节第二段的讨论中用的是"传统 Boltzmann 方程",但在本书中换成用"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式来讨论,所得到的结果完全一样.这反过来表明"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式是完全正确的.

(5)从数学角度来看,"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式与传统 Boltzmann 方程(5.64)式之间的差别,在于(5.82)式中没有 $g\Lambda(g,\chi)\mathrm{d}\Omega=2\pi g\sin\chi\Lambda(g,\chi)\mathrm{d}\chi$ 这一被积因子而(5.64)式中有这一被积因子.于是,首先是,积分"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式比积分传统 Boltzmann 方程(5.64)式来得方便和简单;其次是,积分"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式所得到的结果("精确解"),可以被视为积分传统 Boltzmann 方程(5.64)式所得结果("精确解")的特殊情况(但是从物理学角度来看正好相反:传统 Boltzmann 方程(5.64)式是"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式的特殊情况).

(6)注意在推导"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式时,所涉及的"相空间",目前应当是"μ 相空间"而不是本书讨论平衡态统计力学时所用的"Γ 相空间".

(7)"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式等号右边中的因子$\frac{V}{h^3}$,可以使分布函数 $f(p_k,q_k,t)$很好地与平衡态统计力学中的"系综数密度"联系起来,而且使得在平衡态统计力学中显得不是十分必要引入的 Planck 常数 h 变得必要起来.

(8)若引入类似于"配分函数"这样的概念(当然积分"元"不是 $\mathrm{d}\Omega(\varepsilon)=D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$ 而是 $\mathrm{d}p_k$),即令 $\Phi(p_k)=\int f^{(1)}\mathrm{d}p_k^{(1)}$,$\Phi(\tilde{p}_k)=\int\tilde{f}^{(1)}\mathrm{d}k^{(1)}$,则"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式还可以被改写成

$$\frac{\partial f}{\partial t}+[\varepsilon,f]=\frac{V}{h^3}[\tilde{f}\Phi(\tilde{p}_k)-f\Phi(p_k)] \tag{5.84}$$

【例 5.1】 已知:气体由两种气体混合而成,第一种气体的分布函数为 $f^1(p_k^1,q_k^1,t)$,第二种

气体的分布函数为 $f^2(p_k^2, q_k^2, t)$.

求:混合气体的"Boltzmann-Gibbs 方程".

解:在混合气体中,"碰撞"项除了考虑个组分气体分子本身的"碰撞"外,还要考虑不同组分气体分子之间的"碰撞".因而混合气体的"Boltzmann-Gibbs 方程"应当是

$$\begin{cases}\dfrac{\partial f^1}{\partial t} + [\varepsilon^{(f^1)}, f^1] = \dfrac{V}{h^3}\int(\tilde{f}^1\tilde{f}'^1 - f^1 f'^1)\mathrm{d}p'^1_k + \dfrac{V}{h^3}\int(\tilde{f}^1\tilde{f}'^2 - f^1 f'^2)\mathrm{d}p'^2_k \\ \dfrac{\partial f^2}{\partial t} + [\varepsilon^{(f^2)}, f^2] = \dfrac{V}{h^3}\int(\tilde{f}^2\tilde{f}'^1 - f^2 f'^1)\mathrm{d}p'^1_k + \dfrac{V}{h^3}\int(\tilde{f}^2\tilde{f}'^2 - f^2 f'^2)\mathrm{d}p'^2_k\end{cases}$$

推广到气体由 n 种气体混合而成的一般情况,代替上述方程组的是

$$\frac{\partial f^i}{\partial t} + [\varepsilon^{(f^i)}, f^i] = \frac{V}{h^3}\int(\tilde{f}^i\tilde{f}'^j - f^i f'^j)\mathrm{d}p'^j_k \quad (i, j = 1, \cdots, n)$$

式中重复的角标按"Einstein 约定"求和.

5.2.4 Boltzmann-Gibbs 方程的精确解

1. 关于"前瞻"和"后顾"两个一维 Boltzmann-Gibbs 方程的精确解

(1) 一维"前瞻"Boltzmann-Gibbs 方程的精确解

关于"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式,可以首先考虑其"碰撞"前(或"改变状态"前)的那一半方程,并写出其简化的一维形式:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\varepsilon, f] = -\frac{V_{(1)}}{h}\int ff^{(1)}\mathrm{d}p^{(1)} \tag{5.85}$$

式中 $V_{(1)}$ 为一维容积(即一条线段).仿照第6章中对"Kolmogoroff 方程"的称呼,方程(5.85)式被称为"前瞻 Boltzmann-Gibbs 方程".它的一个"精确解"是

$$f(p, t) = A\,\mathrm{sech}^2\left(\omega t - \frac{AV_{(1)}}{4\pi\hbar\omega}p\right) \tag{5.86}$$

式中 A 为常数,ω 为常数.这个精确解(5.86)式不但暗示了完整的 Boltzmann-Gibbs 方程(5.82)式的精确解的可能形式,而且从形式上证明了"Boltzmann-Gibbs 方程"及其精确解与"立方非线性 Schrödinger 方程"及其精确解

$$\begin{cases}\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial\psi}{\partial t} = \left(-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + a\,|\psi|^2\right)\psi \\ \psi = \sqrt{\dfrac{2}{a}}\varepsilon\,\mathrm{sech}\left[\dfrac{\sqrt{2m}}{\hbar}\varepsilon\left(x - \dfrac{1}{m}\dfrac{\partial S}{\partial x}t\right)\right]\exp\left(\dfrac{i}{\hbar}S\right)\end{cases} \tag{5.87}$$

之间有着很强的对应关系.同时,分布函数 f 的 $\mathrm{sech}^2(\cdots)$ 形式与波函数 ψ 的 $\mathrm{sech}(\cdots)\exp\left(\dfrac{i}{\hbar}S\right)$ 形式,也验证了 $f\sim\langle\psi|\psi\rangle = |\psi|^2$(当然方程(5.85)式中的自变量是 p,而方程(5.87)式第一式中的自变量是 x).

(2) 一维"后顾"Boltzmann-Gibbs 方程的精确解

在以上计算"前瞻 Boltzmann-Gibbs 方程"时,有两点必须提请注意,即:① 由于

在求解“前瞻 Boltzmann-Gibbs 方程”之前已经完成了“化动能正则变换”，因而在“Hamiltonian”ε 中其势能已经化为“乌有”，于是$\frac{\partial \varepsilon}{\partial q}=0$；② 由于在分布函数 f 中也未含位形 q，故$\frac{\partial f}{\partial q}=0$.

现在考虑的“后顾 Boltzmann-Gibbs 方程”（同样也是仿照第 6 章中对“Kolmogoroff 方程”的称呼，此时考虑的是其“碰撞”后或“改变状态”后的那一半方程）是

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t}+[\varepsilon,\tilde{f}]=\frac{V_{(1)}}{h}\int \tilde{f}\tilde{f}^{(1)}\mathrm{d}\tilde{p}^{(1)} \tag{5.88}$$

若在“后顾 Boltzmann-Gibbs 方程”中也遵循同样的原则，则它的一个“精确解”是

$$\tilde{f}=f(\tilde{p},t)=B\operatorname{sech}^2\left(\omega t+\frac{BV_{(1)}}{4\pi\hbar\omega}\tilde{p}\right) \tag{5.89}$$

式中 B 亦为常数. 同样，“后顾 Boltzmann-Gibbs 方程”(5.88)式及其精确解(5.89)式，也与“立方非线性 Schrödinger 方程”及其精确解之间有着很强的对应关系.

(3) 讨论

从精确解(5.86)式与精确解(5.89)式可以看出“Boltzmann-Gibbs 方程”(5.82)式之精确解的基本情况. 然而，精确解(5.86)式与精确解(5.89)式却不能进行叠加以构成“Boltzmann-Gibbs 方程”(5.82)式的精确解，因为“Boltzmann-Gibbs 方程”(5.82)式是“非线性”的方程. 除非将“Boltzmann-Gibbs 方程”(5.82)式改为如下形式方可：

$$\frac{1}{2}\left\{\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t}+[\tilde{\varepsilon},\tilde{f}]+\frac{\partial f}{\partial t}+[\varepsilon,f]\right\}=\frac{V}{h^3}\int(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}-ff^{(1)})\mathrm{d}p_k^{(1)} \tag{5.90}$$

式中 $\tilde{\varepsilon}$ 是用 $\tilde{p}_k$ 表示的ε.

对于方程(5.90)式，其一组“前瞻”和“后顾”精确解分别是

$$\begin{cases} f(p,t)=A\operatorname{sech}^2\left(\omega t-\dfrac{AV_{(1)}}{2\pi\hbar\omega}p\right) \\ f(\tilde{p},t)=B\operatorname{sech}^2\left(\omega t+\dfrac{BV_{(1)}}{2\pi\hbar\omega}\tilde{p}\right) \end{cases} \tag{5.91}$$

必须提请注意的是，在“前瞻”和“后顾”精确解(5.91)式的“宗量”中，p 或 $\tilde{p}_k$ 的系数是与精确解的“幅度”A 或 B 相关的，它们之中只有一对是独立的. 这种现象在“非线性波动方程”的精确解中，时有发生.

2. 关于“前瞻”和“后顾”两个 3 维 Boltzmann-Gibbs 方程的精确解

将“Boltzmann-Gibbs 方程”(5.82)式等号右边的“碰撞项”用“动量空间”中的“球极坐标”$(p^{(1)},\theta,\varphi)$表示，以“球极坐标系”$(p^{(1)},\theta,\varphi)$的“体积元”

$(p^{(1)})^2\sin\theta\mathrm{d}p^{(1)}\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$代替“直角坐标系”中的“体积元”$\mathrm{d}p_k^{(1)}$，然后对$\theta$(由0至$\pi$)和$\varphi$(由0至$2\pi$)积分，有

$$\frac{\partial f}{\partial t}+[\varepsilon,f]=\frac{4\pi V}{h^3}\int(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}-ff^{(1)})(p^{(1)})^2\mathrm{d}p^{(1)} \tag{5.92}$$

利用(已“化动能正则变换”的)

$$\varepsilon^{(1)}=\frac{1}{2m}(p^{(1)})^2 \tag{5.93}$$

又可将(5.92)式改写为

$$\frac{\partial f}{\partial t}+[\varepsilon,f]=\frac{V}{\sqrt{2}\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}-ff^{(1)})\sqrt{\varepsilon^{(1)}}\mathrm{d}\varepsilon^{(1)} \tag{5.94}$$

其中，“前瞻”和“后顾”两个“Boltzmann-Gibbs方程”(注意与(5.90)式对比，尤其注意其系数的区别)分别是

$$\begin{cases}\dfrac{\partial f}{\partial t}+[\varepsilon,f]=-\dfrac{\sqrt{2}V}{\pi^2}\left(\dfrac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\displaystyle\int ff^{(1)}\sqrt{\varepsilon^{(1)}}\mathrm{d}\varepsilon^{(1)}\\ \dfrac{\partial\tilde{f}}{\partial t}+[\tilde{\varepsilon},\tilde{f}]=\dfrac{\sqrt{2}V}{\pi^2}\left(\dfrac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\displaystyle\int\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}\sqrt{\tilde{\varepsilon}^{(1)}}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon}^{(1)}\end{cases} \tag{5.95}$$

(1) 3维“前瞻”Boltzmann-Gibbs方程的精确解

在(5.95)式的第一式中，可以设

$$F=\sqrt{\varepsilon}f \tag{5.96}$$

上述(5.96)式中实际上包含着的意思，是希望在方程组(5.95)式的等号两边的“因变量”清晰地变成仅仅是F，以让$\sqrt{\varepsilon}$不再出现在方程中而使方程组变得容易求解.此外，已经假定了F和f函数中的“宗量”都是$(\omega t-\beta\varepsilon)$，即

$$\begin{cases}F=F(\omega t-\beta\varepsilon)\\ f=f(\omega t-\beta\varepsilon)\end{cases} \tag{5.97}$$

于是，由$[\varepsilon,\varepsilon]=0$，故(5.95)式的第一式可以被改写成

$$\frac{\partial F}{\partial t}+[\varepsilon,F]=-\frac{\sqrt{2}V}{\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int FF^{(1)}\mathrm{d}\varepsilon^{(1)} \tag{5.98}$$

其一个“精确解”是

$$F=\frac{\omega}{2V}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\mathrm{sech}^2(\omega t-\beta\varepsilon) \tag{5.99}$$

同样必须提请注意的是，在“前瞻”精确解(5.99)式的“宗量”中，ε的系数β是与精确解的“幅度”$\frac{\omega}{2V}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}$相关的，它们之中只有一个是独立的.

根据(5.99)式和(5.96)式，便得到

$$f=\frac{\omega}{2V}\sqrt{\frac{\pi}{\beta\varepsilon}}\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\mathrm{sech}^2(\omega t-\beta\varepsilon) \tag{5.100}$$

(2) 3 维“后顾”Boltzmann-Gibbs 方程的精确解

同理,3 维“后顾”Boltzmann-Gibbs 方程((5.95)式的第二式)可以被化为

$$\frac{\partial \widetilde{F}}{\partial t} + [\widetilde{\varepsilon}, \widetilde{F}] = \frac{\sqrt{2}V}{\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int \widetilde{F}\widetilde{F}^{(1)}\mathrm{d}\widetilde{\varepsilon}^{(1)} \tag{5.101}$$

而 3 维“后顾”Boltzmann-Gibbs 方程的一个“精确解”是

$$\widetilde{f} = f(\widetilde{p}, t) = \frac{\omega}{2V}\sqrt{\frac{\pi}{\beta\widetilde{\varepsilon}}}\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\mathrm{sech}^2(\omega t + \beta\widetilde{\varepsilon}) \tag{5.102}$$

同样,精确解(5.100)式与精确解(5.102)式是不能进行叠加以构成完整的“Boltzmann-Gibbs 方程”(5.94)式的精确解,因为“Boltzmann-Gibbs 方程”(5.94)式是“非线性”的方程.除非将“Boltzmann-Gibbs 方程”(5.94)式改写为类似(5.90)式的形式.

3. 讨论

(1) 从精确解(5.100)式可以看出,当时间 $t \to -\infty$时,分布函数趋向“平凡”的“常数”分布 $f \to \mathrm{const}$. 同样,从精确解(5.102)式可以看出,当时间 $t \to +\infty$时,分布函数趋向“平凡”的“常数”分布 $\widetilde{f} \to \mathrm{const}$.

(2) 从精确解(5.100)式可以看出,当时间 $t=0$ 时,分布函数可被写成 $f = \frac{\omega}{2V}\sqrt{\frac{\pi}{\beta\varepsilon}}\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\mathrm{sech}^2(-\beta\varepsilon)$. 在适当的近似条件下,它可以与 Maxwell(按能量)分布律相比较.

(3) 在 4.1 节中曾经得到结论:若问题的“配分函数”中含有“双曲正切函数”$\tanh(ax)$或“双曲正割函数”$\mathrm{sech}(ax)$这样(或者类似的数学结构)的“项”(例如,参阅(4.253)式),则问题中就可能有断裂、尖峰等等突变的性质. 由此可见,由“Boltzmann-Gibbs 方程”的精确解构成的“配分函数”或许可以被用于讨论“相变”问题.

(4) 从“Boltzmann-Gibbs 方程”的精确解与“立方非线性 Schrödinger 方程”的精确解(5.87)式之间的对比可以看出,“Boltzmann-Gibbs 方程”的非线性精确解对求解“传统 Boltzmann 方程”也有积极的参考意义,因为从数学上看,当(5.87)式第一式“立方非线性 Schrödinger 方程”中的 a 并非常数而是变量时,此“立方非线性 Schrödinger 方程”将变形为另一种(带有“自洽势”的)“非线性 Schrödinger 方程”(可参考各类“非线性波动”书籍,例如谷内俊弥、西原功修的《非线性波动》,V. Y. Shaharov 等的《孤子理论(逆问题方法)》,G. Eilenberger 的《孤立子》以及诸如此类),而这一种(带有“自洽势”的)“非线性 Schrödinger 方程”可以与“传统 Boltzmann 方程”相对应. 由“立方非线性 Schrödinger 方程”及其精确解的数学优美性,反过来可以推断“Boltzmann-Gibbs 方程”及其精确解必然是正确的.

(5) 同时,从“Boltzmann-Gibbs 方程”的精确解与“立方非线性 Schrödinger 方

程"的精确解(5.87)式之间的对比,以及"Boltzmann-Gibbs 方程"与"立方非线性 Schrödinger 方程"之间的对比,可以看出,"Boltzmann-Gibbs 方程"和"传统 Boltzmann 方程"对应于量子力学中的"立方非线性 Schrödinger 方程". 于是,量子力学的"经典对应"是统计力学,而非"Newton 粒子"的经典力学. 说明了:正确的量子力学诠释必然与统计力学一样,一定是"系综"的.

5.3　Boltzmann 的 H 定理和热力学第二定律

Boltzmann 方程的一个重要成就是将热力学与动力学联系起来,揭示了时间的不可逆性可能来自何处.

物理学方程中,如果势能是通常意义下的势能 $V(x_k,t)$ 而不是广义势能 $U(x_k,\dot{x}_k,t)$,或者即使是广义势能但却不是速度 $\dot{x}_k$ 的"奇次"函数时,则此物理学方程就是"时间可逆"的. 包括 Newton 方程,Schrödinger 方程,Liouville 方程等,甚至 Einstein 场方程都是如此. 当然,如果广义势能是速度 $\dot{x}_k$ 的"奇次"函数的话,则这些物理学基本方程就是"时间不可逆"的. Boltzmann 方程是一个"时间不可逆"的方程,它相当于有一个是速度 $\dot{x}_k$ 的"奇次"函数的广义势能.

5.3.1　Boltzmann 的 H 定理

1872 年,Boltzmann 引进了一个"H 函数",它被定义为

$$H(t)=\iint f(x_k,v_k,t)\ln f(x_k,v_k,t)\,\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k \tag{5.103}$$

其中 $f(x_k,v_k,t)$ 可以满足"传统 Boltzmann 方程",也可以满足"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式(将其中的动量 p_k 换成速度 v_k,并注意有 3 个分量)

$$\frac{\partial f}{\partial t}+v_k\frac{\partial f}{\partial x_k}+\frac{F_k}{m}\frac{\partial f}{\partial v_k}=V\left(\frac{m}{h}\right)^3\int(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}-ff^{(1)})\,\mathrm{d}v_k^{(1)} \tag{5.104}$$

当然以上"Boltzmann-Gibbs 方程"中的分布函数不是用正则变量(p_k,q_k)表示的,而是用(v_k,x_k)表示的. E. M. Lifshitz 和 L. P. Pitaevskii 说:"虽然函数 f 总是理解为相空间中的分布密度,但是在动理学理论中,最好采用适当选择的变量来表达,这些变量甚至可以不是正则共轭的广义坐标和动量."

"H 函数"的时间导数是

$$\frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t}=\iint[1+\ln f(x_k,v_k,t)]\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k \tag{5.105}$$

将"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.104)式代入(5.105)式,有

$$\frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t} = -\iint\left[(1+\ln f)v_l\frac{\partial f}{\partial x_l}\right]\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k - \iint\left[(1+\ln f)\frac{F_l}{m}\frac{\partial f}{\partial v_l}\right]\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k + \iint\left[(1+\ln f)\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}\right]\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k \tag{5.106}$$

因为 $f(x_k, v_k, t)$ 必须"归一",即

$$\begin{cases}\lim\limits_{x_k\to\infty} f(x_k, v_k, t) = 0 \\ \lim\limits_{v_k\to\infty} f(x_k, v_k, t) = 0\end{cases} \tag{5.107}$$

于是应用 Gauss 定理,并代入(5.106)式后,有

$$\begin{cases}\iint\left[(1+\ln f)v_l\dfrac{\partial f}{\partial x_l}\right]\mathrm{d}x_k = \int\left[\dfrac{\partial}{\partial x_l}(v_l f\ln f)\right]\mathrm{d}x_k = \oint(v_l f\ln f)\mathrm{d}A_l = 0 \\ \iint\left[(1+\ln f)\dfrac{F_l}{m}\dfrac{\partial f}{\partial v_l}\right]\mathrm{d}v_k = \int\left[\dfrac{\partial}{\partial v_l}\left(\dfrac{F_l}{m}f\ln f\right)\right]\mathrm{d}v_k = \oint\left(\dfrac{F_l}{m}f\ln f\right)\mathrm{d}A_l^{(v)} = 0\end{cases} \tag{5.108}$$

式中 A_l 是系统的坐标空间的面元(法向 l),$A_l^{(v)}$ 是系统的速度空间的面元(法向 l).

于是,(5.105)式成为

$$\frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t} = \iint\left[(1+\ln f)\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}\right]\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k = \frac{mV}{h^3}\iiint(1+\ln f)(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)} - ff^{(1)})\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k\mathrm{d}v_k^{(1)} \tag{5.109}$$

对于同一种分子,若将两个分子的指标互换,则 v_k 与 $v_k^{(1)}$ 互换,同时 $\tilde{v}_k$ 与 $\tilde{v}_k^{(1)}$ 互换.从而有

$$\frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t} = V\left(\frac{m}{h}\right)^3\iiint(1+\ln f^{(1)})(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)} - ff^{(1)})\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k\mathrm{d}v_k^{(1)} \tag{5.110}$$

将(5.109)式和(5.110)式取算术平均值,得到

$$\frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{V}{2}\left(\frac{m}{h}\right)^3\iiint(2+\ln f+\ln f^{(1)})(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)} - ff^{(1)})\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k\mathrm{d}v_k^{(1)} \tag{5.111}$$

根据"微观可逆性原理",即若 f 与 $\tilde{f}$ 互换时,同时 $f^{(1)}$ 也与 $\tilde{f}^{(1)}$ 互换;从而又有

$$\frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{V}{2}\left(\frac{m}{h}\right)^3\iiint(2+\ln f+\ln f^{(1)})(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)} - ff^{(1)})\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k\mathrm{d}v_k^{(1)} \tag{5.112}$$

再将(5.111)式和(5.112)式取算术平均值,便得到

$$\frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{V}{4}\left(\frac{m}{h}\right)^3\iiint\left[\ln\left(\frac{\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}}{ff^{(1)}}\right)\right](\tilde{f}\tilde{f}^{(1)} - ff^{(1)})\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k\mathrm{d}v_k^{(1)} \tag{5.113}$$

根据数学中的普适不等式

$$(X-Y)\ln\left(\frac{X}{Y}\right)\geqslant 0 \tag{5.114}$$

故有

$$(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)} - ff^{(1)})\ln\left(\frac{\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}}{ff^{(1)}}\right) \geqslant 0 \tag{5.115}$$

于是,总有

$$\frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t} \leqslant 0 \tag{5.116}$$

这就是 Boltzmann 的“H 定理”.其中,“细致平衡条件”是

$$\tilde{f}\tilde{f}^{(1)} = ff^{(1)} \tag{5.117}$$

只有当“细致平衡条件”处处时时成立时,才有

$$\frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{5.118}$$

当然,此结果亦可由“传统 Boltzmann 方程”类似地推导得到.

由于(5.116)式,Boltzmann 就曾建议用 $H(t) = \int f(p,q,t)\ln f(p,q,t)\mathrm{d}\Gamma$ 的负值来定义非平衡状态的熵 S(可以验证,对平衡态单原子理想气体来说,这一定义完全正确;见例 5.3).联系到 5.3 节中所讨论的“Boltzmann-Gibbs 方程”及其精确解,可以得到结论:“Boltzmann 熵”来自“不完全”的“非线性碰撞”! 这种“不完全”的“非线性碰撞”,取决于“截断”中的近似(当然“截断”的理由在于:抓住“主要矛盾”)! Boltzmann 当时认为热力学第二定律,可以由力学(气体运动论)获得,他以为“H 定理”就相当于热力学第二定律.

R.C.Tolman 后来将“H 定理”的成立范围推广到系综理论(R.C.Tolman,《Statistical Mechanics》,Oxford,1938,51 节),其内容在王竹溪先生的《统计物理学导论》(人民教育出版社,1956)中有所介绍.

5.3.2 Loschmidt 和 Zermelo 对“H 定理”的批评

Boltzmann 关于“H 定理”就相当于热力学第二定律的言论一出,即招致 Josef Loschmidt(1821～1895,他是 Boltzmann 的同事)、Ernst Zermelo(1871～1953,他是 M.Planck 的学生)等许多人的批评;Loschmidt 的论文载于“Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft”(Wien.Ber.73 卷(1876)第 135 页,366 页;75 卷(1877)第 67 页;76 卷(1877)第 209 页),Zermelo 的论文题名为“Über mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge.Eine Antwort auf Hrn.Boltzmann's ‘Entgegnung’”(载于 Wied.Ann.59 卷(1896)第 793 页).Boltzmann 后来作了修正补充和解释,他的学生 Ehrenfest 夫妇在《Collected Scientific Papers》(ed. by M.J.Klein,Amsterdam,North-Holland,1959)也作了详细的(尤其是有关“涨落”方面的)讨论,但至今仍有许

多混乱之处和误解.

Loschmidt 的批评被称为"逆转疑问"或"可逆性佯谬"(德文为"Umkehreinwand").他认为,当气体分子的速度都反演过来,气体分子的运动进程应该向着与原来相反的方向.也就是说,微观运动是可逆的,它与宏观不可逆性相矛盾.1967 年,J.Orban 和 A.Bellemans 在计算机上对二维刚球势模型的 H 函数作了计算;结果表明,熵(即负 H)在分子速度反演后确实开始时减少.这说明,至少在有限的时间间隔内,Boltzmann 的动力学方程是不合适的.有人认为,Boltzmann"一定是在推演 H 量的过程中悄悄引入了一些其他因素".

Zermelo 的批评被称为"循回疑问"或"循环周期佯谬"(德文为"Wiederkehreinwand")."循环周期"来源于 H.Poincare 的定理;"Poincare 定理"证明了,对于一个有限体积的保守系统,若其 Hamiltonian 是有界的,则其广义坐标和广义动量均有界,因而在足够长的时间以后,系统将回复到起始运动状态的附近.Zermelo 根据"Poincare 定理"认为,在足够长时间以后,H 函数将回复到初值,因而不可能单向减少.换言之,"H 定理"与"Poincare 定理"矛盾! 1976 年,Misre 证明了"Poincare 定理"即使在系综理论的统计力学中也不会有所改变.

对于 Loschmidt 的"可逆性佯谬"和 Zermelo 的"循环周期佯谬",可作如下分析:

1. 传统 Boltzmann 方程是拼凑出来的,其"碰撞积分"不是纯力学的

由于传统 Boltzmann 方程是拼凑出来的,其"碰撞积分"不是纯力学的,因此其结果与力学发生矛盾是很正常的事.要讨论"H 定理"是否正确,离不开在推导 Boltzmann 方程时所引入的假设条件,尤其不要忘记"H 定理"只是一个"几率性"的定理.Einstein 指出,(在 H 量模型中的)不可逆性是 Boltzmann 引入几率的结果.Boltzmann 在答复批评时说过:由于"碰撞积分"的几率性假设,"H 定理"所要求的 H 永在减小,只有几率上的意义.在任何时候,不管是正 t 还是负 t,H 的减小的几率都大于增大的几率.换言之,H 可以有"涨落",但其宏观上是减小的.

吴大猷先生的老师 G.E.Uhlenbeck 等人后来建议在"传统 Boltzmann 方程"后面加上一项"涨落项"以避免出现类似的"佯谬".

此外,从"Boltzmann-Gibbs 方程"与"立方非线性 Schrödinger 方程"之间的对应关系也能说明这一点:"立方非线性"或"忽略 3 个粒子以上粒子之间的'碰撞'"实际上是一种"截断"规则,这对量子力学的 Schrödinger 方程来说没有"不可逆"的问题(因为是波函数的"立方"),但对统计力学的"Boltzmann-Gibbs 方程"来说就产生了"不可逆"的问题(因为是"两两碰撞"所以是分布函数的"平方").

2. 有一个关于时间反转的定理,可用来解释 Loschmidt 和 Zermelo 的佯谬

此定理是:若 Boltzmann 的分布函数 $f(p_k, q_k, t)$ 所满足的方程

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=O(f) \tag{5.119}$$

对时间 t 变量有反演($t\to -t$)不变性,则

$$H(t)=\iint f\ln f\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k=\mathrm{const} \tag{5.120}$$

证明:首先,设时间反演算符为 $\hat{T}$.因为

$$\hat{T}t=-t\equiv -\tau \tag{5.121}$$

故

$$\begin{cases}\hat{T}q_k=q_k\\ \hat{T}p_k=-p_k\\ \hat{T}f(p_k,q_k,t)=f(-p_k,q_k,-\tau)\equiv\bar{f}(p_k,q_k,\tau)\end{cases} \tag{5.122}$$

根据假定,得到

$$\hat{T}\left[\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=O(f)\right]=\left[\frac{\mathrm{d}\bar{f}}{\mathrm{d}\tau}=O(\bar{f})\right] \tag{5.123}$$

另外,在(5.119)式中作变换 $t\to -t$ 及 $f\to\bar{f}$,有

$$-\frac{\mathrm{d}\bar{f}}{\mathrm{d}t}=O(\bar{f}) \tag{5.124}$$

即 $O(f)$的时间反演变换为

$$\hat{T}[O(f)]=-O(\bar{f}) \tag{5.125}$$

其次,设动量反演算符为 $\hat{P}$.因为

$$\hat{P}p_k=-p_k \tag{5.126}$$

故

$$\hat{P}f(p_k,q_k,t)=f(-p_k,q_k,t)\equiv\bar{\bar{f}}(p_k,q_k,t) \tag{5.127}$$

由于(5.119)式对任何动量都对,因此

$$\hat{P}\left[\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=O(f)\right]=\left[\frac{\mathrm{d}\bar{\bar{f}}}{\mathrm{d}t}=O(\bar{\bar{f}})\right] \tag{5.128}$$

换言之

$$\hat{P}[O(f)]=O(\bar{\bar{f}}) \tag{5.129}$$

现在 $t=\tau=0$ 时,作时间 t 的反演.根据(5.123)式和(5.128)式,有

$$\begin{cases}\bar{f}(p_k,q_k,0)=f(-p_k,q_k,0)\\ \bar{\bar{f}}(p_k,q_k,0)=f(-p_k,q_k,0)\end{cases} \tag{5.130}$$

因而

$$\bar{f}(p_k,q_k,0)=\bar{\bar{f}}(p_k,q_k,0) \tag{5.131}$$

从而,在 $t=\tau=0$ 时,由(5.125)式可得

$$O(f(p_k,q_k,0))=-O(\overline{f}(p_k,q_k,0))=-O(\overline{\overline{f}}(p_k,q_k,0)) \tag{5.132}$$

将(5.132)式与(5.129)式作比较,则可得

$$O(f)=0 \tag{5.133}$$

既然在 $t=\tau=0$ 时(5.133)式成立,因此在所有情况下(5.133)式均成立.于是

$$\frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t}=\iint(1+\ln f)\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}\right)\mathrm{d}p_k\mathrm{d}q_k=0 \tag{5.134}$$

所以定理(5.120)式正确.

吴大猷先生认为,由这一定理,Loschmidt 和 Zermelo 的佯谬"即迎刃而解":"如按力学定律(对 $t\to-t$,有不变性的运动方程式),则 H 函数根本是一个常数.如是则 Loschmidt 的'逆转疑问'及 Zermelo 的'循回疑问'均不发生矣."吴大猷先生对定理(5.120)式的证明,发表在《International Journal of Theoretical Physics》14卷(1975)第289~294页上.

【例 5.2】 已知:"细致平衡条件"$\widetilde{f}^{(1)}\widetilde{f}^{(2)}=f^{(1)}f^{(2)}$.

求:Fermi 分布的统计权重.

解:在单位时间内,两个"Fermi 子"由状态 i 和状态 j 跃迁到状态 k 和状态 l 的"跃迁数",与状态 i 和状态 j 的"已出现"的几率分布 $f^{(i)}$ 和 $f^{(j)}$,以及状态 k 和状态 l 的"未出现"的几率分布 $(1-f^{(k)})$ 和 $(1-f^{(l)})$ 的乘积即 $f^{(1)}f^{(2)}=A_{ijkl}f^{(i)}f^{(j)}(1-f^{(k)})(1-f^{(l)})$ 成正比.

反过来,在单位时间内,两个"Fermi 子"由状态 k 和状态 l 跃迁到状态 i 和状态 j 的"跃迁数",与状态 k 和状态 l 的"已出现"的几率分布 $f^{(k)}$ 和 $f^{(l)}$,以及状态 i 和状态 j 的"未出现"的几率分布 $(1-f^{(i)})$ 和 $(1-f^{(j)})$ 的乘积即 $\widetilde{f}^{(1)}\widetilde{f}^{(2)}=A_{klij}f^{(k)}f^{(l)}(1-f^{(i)})(1-f^{(j)})$ 成正比.

根据"细致平衡条件"$\widetilde{f}^{(1)}\widetilde{f}^{(2)}=f^{(1)}f^{(2)}$,有

$$A_{ijkl}f^{(i)}f^{(j)}(1-f^{(k)})(1-f^{(l)})=A_{klij}f^{(k)}f^{(l)}(1-f^{(i)})(1-f^{(j)})$$

又由 $(i,j)\to(k,l)$ 和由 $(k,l)\to(i,j)$ 跃迁几率的对称性可知

$$A_{ijkl}=A_{klij}$$

于是

$$f^{(i)}f^{(j)}(1-f^{(k)})(1-f^{(l)})=f^{(k)}f^{(l)}(1-f^{(i)})(1-f^{(j)})$$

设

$$\frac{1}{f}-1=\widehat{f}(\varepsilon)$$

则有

$$\widehat{f}(\varepsilon_i)\cdot\widehat{f}(\varepsilon_j)=\widehat{f}(\varepsilon_k)\cdot\widehat{f}(\varepsilon_l)$$

根据能量守恒定律 $\varepsilon_i+\varepsilon_j=\varepsilon_k+\varepsilon_l$,并注意到要同时满足几率相乘和能量相加的条件,因而函数 $\widehat{f}(\varepsilon)=A\exp(\beta\varepsilon)$.由此解得

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{A\exp(\beta\varepsilon)+1}=[\exp(\alpha+\beta\varepsilon)+1]^{-1}$$

此即 Fermi 分布的统计权重.

讨论：

(1) 也可以将本题的结果用于导出 Bose 分布的统计权重

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{A\exp(\beta\varepsilon)-1}=[\exp(\alpha+\beta\varepsilon)-1]^{-1}$$

此时"细致平衡条件"为

$$f^{(i)}f^{(j)}(1+f^{(k)})(1+f^{(l)})=f^{(k)}f^{(l)}(1+f^{(i)})(1+f^{(j)})$$

但两个"Bose 子"如何由状态 i 和状态 j"跃迁"到状态 k 和状态 l,和如何由状态 k 和状态 l"跃迁"到状态 i 和状态 j 的这一说法,需要斟酌.

(2) 关于"Bose 子"和"Fermi 子"的"细致平衡条件"可以合并写为

$$f^{(i)}f^{(j)}(1\pm f^{(k)})(1\pm f^{(l)})=f^{(k)}f^{(l)}(1\pm f^{(i)})(1\pm f^{(j)})$$

("+"号为"Bose 子";"−"号为"Fermi 子")

【例 5.3】 已知:单原子理想气体处于平衡态;"Boltzmann"H 函数 $H=\int_{\Omega}f\ln f\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k$.

求证:熵 $S=-k_{\mathrm{B}}H+Nk_{\mathrm{B}}\left[1+\ln\left(\frac{m}{h}\right)^3\right]$.

证:单原子理想气体的 Maxwell 分布为

$$f=n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{\beta mv^2}{2}\right)$$

式中 $n=\frac{N}{V}$ 为单位体积内的分子数.

将其代入"Boltzmann"H 函数 $H=\int_{\Omega}f\ln f\mathrm{d}x_k\mathrm{d}v_k$,有

$$H=N\left[\ln n+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)-\frac{3}{2}\right]$$

由热力学可知,理想气体的熵是

$$S=Nk_{\mathrm{B}}\ln\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)+Nk_{\mathrm{B}}\ln\left(\frac{V}{N}\right)+\frac{5}{2}Nk_{\mathrm{B}}$$

因此,将上式与"Boltzmann"H 相比较,即得

$$S=-k_{\mathrm{B}}H+Nk_{\mathrm{B}}\left[1+\ln\left(\frac{m}{h}\right)^3\right]$$

讨论：

(1) 在热力学中,熵的定义由平衡态得出.但在上式中,"Boltzmann"H 定理定义了"非平衡态"的熵.尽管是单原子理想气体,然而很能说明问题.

(2) 在 Boltzmann 方程中,气体分子只有"平动";因而用单原子理想气体的模型是合适的.

(3) 熵的计算,理论上应以代入 Boltzmann 方程的精确解为最宜最佳.只是由于传统 Boltzmann 方程是一个"非线性"的微分-积分方程,其解不易求得,才不得不应用例如本题中这种平衡态单原子理想气体的模型来进行计算.若以"Boltzmann-Gibbs 方程"的"后顾"精确解(5.100)式或"前瞻"精确解(5.102)式(这两个解不能叠加)来进行计算,则一般地要用到积分公式 $\int\mathrm{sech}^2x\ln(\mathrm{sech}^2x)\mathrm{d}x=\tanh x\ln(\mathrm{sech}^2x)+2\ln(\cosh x)$,乃至另一个更为复杂的积分公式

$\int \frac{\tanh x}{x} dx = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2^{2k}(2^{2k}-1)B_{2k}}{(2k-1)(2k)!} x^{2k-1}$，式中 B_{2k} 为 Bernoulli 数.

5.4 求解传统 Boltzmann 方程的 Chapman-Enskog 法

“传统 Boltzmann 方程”中包含有 7 个自变量（p_k, q_k, t）或（x_k, v_k, t），而且涉及偏导数和多重积分，尤其是该方程对于未知的分布函数是非线性的，因此求解此方程是一件十分困难的事. 事实上到目前为止还没有任何一种严格求解“传统 Boltzmann 方程”的方法. S. Chapman 和 D. Enskog 在大约一年的时间内（1916～1917），各自独立地发展起了一种近似的处理方法. 他们所用的方法，无论是思路还是细节，都大不相同，可是给出的结果却完全一样. 尽管 Chapman 对一般理论的论述是完全有效的，但是其理论体系的建立偏于直观，而不是系统的和演绎的. Enskog 的论述则更注重于数学形式和风格. 教科书中一般采用 Enskog 的论述.

Chapman 和 Enskog 的解法，是不直接去解“传统 Boltzmann 方程”，而是将速度分布 $f(x_k, v_k, t)$ 视为分子数密度 $n(x_k, t)$、温度 $T(x_k, t)$、速度 $v_k(x_l, t)$ 和平均速度 $\langle v_k(x_l, t)\rangle$ 这些宏观量的函数，而 $n(x_k, t)$、$T(x_k, t)$、$v_k(x_l, t)$ 这些宏观量则可以通过求解流体动力学基本方程组得到. 由于流体动力学方程组是描述于 3 维坐标空间中的微分方程组，因此求解这些方程组要比较求解描述于 6 维相空间（μ 相空间）中的“传统 Boltzmann 方程”来得容易.

后起之秀 H. Grad（On the kinetic theory of rarefied gases, Comun on Pure and Appl Math., 1949, 2: 331～407）于 1949 年发现了一种全新的求解“传统 Boltzmann 方程”的方法. 他的结果适用于类似于激波内部那样的条件，即分布函数随空间和时间迅速变化的情况. 在 Grad 的理论（Solution of the Boltzmann equation in an unbounded domain, Comun on Pure and Appl Math., 1965, 18: 345～354）中，“热通矢量”和“应力张量”，与其他的未知量如压强、密度、温度和速度等，处于同等地位. Grad 的方法最接近于 Enskog 的方法，两者的主要区别在于对时间导数的讨论. Grad 解较之 Enskog 解，具有更为普遍的形式. 钱学森（1911～2009）在《气体动力学诸方程》（科学出版社，1966）一书中认为，Grad 理论在稀薄气体动力学中有着特别重要的应用.

此外，H. Grad, T. Kihara, L. Waldmann, R. Balescu 和 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird 及 C. Cercignami 等人在求解“传统 Boltzmann 方程”方面也作了许多有益的工作.

所有以上这些解法，都是“传统 Boltzmann 方程”的近似解. 由于数学上的困难，L. Boltzmann 在 19 世纪就已说过：“人们几乎应该对求出这个方程的一般解放弃希望.”

吴大猷先生认为，将求解 6 维相空间（μ 相空间）中的“传统 Boltzmann 方程”转化为求解 3 维坐标空间中的流体动力学方程组，“不纯是为数学上的技巧，而系有物理的意义的.”在“传统 Boltzmann 方程”中，速度分布 $f(x_k, v_k, t)$ 的变化有 3 个来源：① 分子坐标的改变；② 外力作用使速度改变；③ 分子之间的碰撞引起速度的改变. 前两个改变所经过的时间较长，约 10^{-4} s；而分子之间的碰撞引起速度的第 3 种改变所经过的时间较短，约 $10^{-9}\to10^{-8}$ s. Chapman 和 Enskog 解法的物理意义在于，用长时标 10^{-4} s 为度量单位去观察速度分布 $f(x_k, v_k, t)$ 的变化率，可以说是抓住了问题的主要矛盾；而物理学家所主要关心的当然是宏观量.

为了使问题尽可能简化，以下只讨论单组分系统的情况. 若系统是接近于平衡态的，至少在局部范围内是接近于平衡态的，则在此局部范围内的速度分布十分接近于平衡态的 Maxwell 速度分布 f_0.

$$f^{\mathrm{eq}}(x_k, v_k, t) = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left[-\frac{\beta m}{2}(v_k - \langle v_k\rangle)^2\right] \tag{5.135}$$

式中 $\langle v_k\rangle$ 是气体分子的局部平均速度. 根据 Chapman 和 Enskog 的解法，(5.135) 式，包括其中的分子数密度 n、温度 T 或 $\beta=\dfrac{1}{k_B T}$、速度 v_k 和平均速度 $\langle v_k\rangle$，都是坐标 x_k 和时间 t 的函数.

在容积 V、分子数 N 和宏观温度 T 相同的条件下，气体在平衡态和非平衡态应有相同的平均密度、平均速度和平均动能，即

$$\begin{cases}\displaystyle\int f\mathrm{d}v_k = \int f_0\mathrm{d}v_k\\ \displaystyle\int v_k f\mathrm{d}v_k = \int v_k f_0\mathrm{d}v_k\\ \displaystyle\int\frac{m}{2}(v_k - \langle v_k\rangle)^2 f\mathrm{d}v_k = \int\frac{m}{2}(v_k - \langle v_k\rangle)^2 f_0\mathrm{d}v_k\end{cases} \tag{5.136}$$

由于已假定气体是接近于平衡态的，因此可以将实际的非平衡分布近似地表示为

$$f = f_0(1+\varphi_1) \tag{5.137}$$

其中

$$\varphi = \varphi(x_k, v_k, t) \ll 1 \tag{5.138}$$

将(5.137)式代入(5.136)式，得到

$$\begin{cases}\displaystyle\int f_0\varphi\mathrm{d}v_k = 0\\ \displaystyle\int v_k f_0\varphi\mathrm{d}v_k = 0\\ \displaystyle\int(v_k - \langle v_k\rangle)^2 f_0\varphi\mathrm{d}v_k = 0\end{cases} \tag{5.139}$$

因为在平衡态时，细致平衡条件要求

$$f_0 f_0^{(1)} = \tilde{f}_0 \tilde{f}_0^{(1)} \tag{5.140}$$

此外，根据碰撞前后的动能守恒，还应有

$$(\nu_k - \langle \nu_k \rangle)^2 + (\nu_k^{(1)} - \langle \nu_k^{(1)} \rangle)^2 = (\tilde{\nu}_k - \langle \tilde{\nu}_k \rangle)^2 + (\tilde{\nu}_k^{(1)} - \langle \tilde{\nu}_k^{(1)} \rangle)^2 \tag{5.141}$$

为了简化书写以说明问题，现在将(5.137)式代入"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.104)式(若代入"传统 Boltzmann 方程"也一样，Enskog 方法的原始阐述是代入"传统 Boltzmann 方程"的)，并将关于$(f, f^{(1)})$的碰撞项作相对于$(f_0, f_0^{(1)})$的 Taylor 展开，保留 φ_1 的线性项，同时利用(5.140)式，便可得到如下线性化的"Boltzmann-Gibbs 方程"：

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \nu_k \frac{\partial f_0}{\partial x_k} + \frac{\boldsymbol{F}_k}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \nu_k} = V\left(\frac{m}{h}\right)^3 \int f_0 f_0^{(1)} [\tilde{\varphi}_1 + \tilde{\varphi}_1^{(1)} - \varphi_1 - \varphi_1^{(1)}] \mathrm{d}\nu_k^{(1)} \tag{5.142}$$

方程(5.142)式的等号左边完全是已知的，右边的被积函数中 φ_1 是唯一的未知函数. 原则上能够讲，通过求解方程(5.142)式，总可以得到 φ_1.

一旦求得了 φ_1，也就等于求得了一级近似分布函数 $f_0(1+\varphi_1)$. 然后令 $f = f_0(1+\varphi_1+\varphi_2)$，代入"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.104)式，就可得到关于 φ_2 所满足的线性化方程. 通过求解该方程，总可以得到 φ_2. 一旦求得了 φ_2，也就等于求得了二级近似分布函数 $f_0(1+\varphi_1+\varphi_2)$.

依此类推，可得到 Boltzmann 方程的级数解：

$$f = f_0 + f_1 + f_2 + \cdots = f_0(1 + \varphi_1 + \varphi_2 + \cdots) \tag{5.143}$$

这种级数解通常被称为"Enskog 解"，而这种"迭代"求解的方法则被称为"Chapman-Enskog 法". 有关细节，可参阅 S. Chapman & T. G. Cowling 的书《The Mathematical Theory of Non-uniform Gases》(Cambridge University Press，1939、1952、1970；中文版《非均匀气体的数学理论》，科学出版社，1985).

应用"传统 Boltzmann 方程"的"Enskog 解"，可以求得应变张量 e_{kl} 与应力张量 σ_{kl} 之间的"本构关系"，气体的输运系数如黏性系数 μ、第二黏性系数 ζ、热导率 λ 等. 正如田长霖所说，在由 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss 和 R. B. Bird 撰写的《Molecular Theory of Gases and Liquids》(John Wiley & Sons, Inc., NY, 1954)一书中"提出的方法所涉及的数学工具，许多工程技术人员很难掌握和应用"，因此本书也避免作详细介绍. 有兴趣的读者可参阅吴大猷先生的《热力学，气体运动论及统计力学》和黄祖洽先生的《输运理论》(科学出版社，1987).

5.5 Boltzmann 方程的 Bhatnagar-Gross-Krook(BGK)近似和气体输运系数的计算以及格子 Boltzmann 方程

5.5.1 Bhatnagar-Gross-Krook(BGK)近似下的 Boltzmann 方程的简单推导

以“传统 Boltzmann 方程”(5.68)式为出发点(以“Boltzmann-Gibbs 方程”(5.82)式为出发点也一样)：

$$\frac{\partial f}{\partial t}+[\varepsilon,f]=\tilde{f}\langle\tilde{F}^D\rangle-f\langle F^D\rangle$$

若① $\langle\tilde{F}^D(|p_k-p_k^{(1)}|)\rangle=\langle F^D(|p_k-p_k^{(1)}|)\rangle=\text{const.}=\underset{\sim}{C}$；② $\tilde{f}=f^{eq}$ 为平衡态统计力学中的分布函数(被称为“局部平衡态分布函数”，它可以是 Boltzmann 分布，也可以是 Bose 分布或 Fermi 分布). 则“传统 Boltzmann 方程”(5.68)式可以被改写为

$$\frac{\partial f}{\partial t}+[\varepsilon,f]=\underset{\sim}{C}(f^{eq}-f)\tag{5.144}$$

其中第一个假设条件 $\langle\tilde{F}^D(|p_k-p_k^{(1)}|)\rangle=\langle F^D(|p_k-p_k^{(1)}|)\rangle=\text{const.}=\underset{\sim}{C}$ 不是原则性的；比起在推导“传统 Boltzmann 方程”过程中所采用的“二体碰撞”、“弹性碰撞”、“分子混沌性”等等假设来，这其实算不了什么. 而第二个“局部平衡态分布函数”假设，才是 BGK 近似的关键.

令“弛豫时间”(或“碰撞时间”、“松弛时间”) τ_0 等于

$$\tau_0=\frac{1}{\underset{\sim}{C}}\tag{5.145}$$

则方程(5.144)式变成

$$\frac{\partial f}{\partial t}+[\varepsilon,f]=-\frac{1}{\tau_0}(f-f^{eq})\tag{5.146}$$

上述(5.146)式就是 Bhatnagar-Gross-Krook(BGK)近似下的“传统 Boltzmann 方程”(被称为“Boltzmann-BGK 方程”). 应用 Boltzmann-BGK 方程，同样可以求得应变张量 e_{kl} 与应力张量 σ_{kl} 之间的“本构关系”，气体的输运系数如黏性系数 μ、第二黏性系数 ζ、热导率 λ 等.

5.5.2 Bhatnagar-Gross-Krook(BGK)近似的原始出发点

Bhatnagar-Gross-Krook(BGK)近似的原始出发点不如上面所说那么明显. 他们的基本出发点是：

(1) 对于碰撞不变量 $\Phi=\left(m,p,\frac{p^2}{2m}\right)$,

$$\int \Phi(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}-ff^{(1)})\mathrm{d}p_k^{(1)}=0 \tag{5.147}$$

(2) 根据 Boltzmann 的"H 定理",

$$\int (1+\ln f)(\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}-ff^{(1)})\mathrm{d}p_k^{(1)}\leqslant 0 \tag{5.148}$$

由(5.147)式和(5.148)式这两个条件,也可以导出 BGK 近似下的 Boltzmann 方程(5.146)式.

5.5.3 Boltzmann-BGK 方程的精确解

1. "弛豫时间"的物理学意义

为了理解"弛豫时间"τ_0 的物理学意义,可以考虑没有外力场且空间均匀但随时间变化的情况.此时,方程(5.146)式简化为

$$\frac{\partial f}{\partial t}=-\frac{1}{\tau_0}(f-f^{\mathrm{eq}}) \tag{5.149}$$

其解为

$$f-f^{\mathrm{eq}}=(f-f^{\mathrm{eq}})\big|_{t=0}\exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \tag{5.150}$$

由(5.150)式可知,τ_0 的物理学意义就是 $f-f^{\mathrm{eq}}$变为初始值的 exp(−1)倍时所需要的时间.

BGK 近似将气体由当前状态向平衡状态的过渡视为一个简单的"弛豫过程",因其简单而被广泛采用.但由于终究是近似的,因而必然存在着严重的缺陷.然而对于偏离平衡态不远的"小扰动"问题,BGK 近似的精确度仍可满足不高的要求.

2. 关于 Boltzmann-BGK 方程的精确解

由于 Boltzmann-BGK 方程(即 BGK 近似下的 Boltzmann 方程)(5.146)式是关于"分布函数"$f(p_k,q_k,t)$或$f(v_k,x_k,t)$的线性方程,因而 Boltzmann-BGK 方程的精确解可以由两部分的叠加构成:其一是"非齐次方程"的"特解",其二是"齐次方程"的精确解.

(1) 关于"非齐次方程"的"特解",显然可以选择(5.150):

$$\underset{\sim}{f}=f^{\mathrm{eq}}+(f-f^{\mathrm{eq}})\big|_{t=0}\exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)=f^{\mathrm{eq}}+f_0\exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \tag{5.151}$$

(2) 而关于"齐次方程"的精确解,则与 1.4 节中"Liouville 方程的精确解"完全一样.

于是,当物理问题的 Hamiltonian 例如分别为以下情况时:

$$\begin{cases} \varepsilon = \dfrac{1}{2\mu}p^2 + \mu g q \\ \varepsilon = \dfrac{1}{2\mu}p^2 + \mu\omega^2 q^2 \end{cases} \tag{5.152}$$

就可以写出 Boltzmann-BGK 方程的精确解为

$$\begin{cases} f = C\exp(-\beta\varepsilon) \\ \quad \cdot \left\{1 + \exp(-m\omega t)\cdot \exp\left[-\dfrac{\omega}{\mu g}(p_1 + \cdots + p_m)\right]\right\} + f_0\exp\left(-\dfrac{t}{\tau_0}\right) \\ f = C\exp(-\beta\varepsilon) \\ \quad \cdot \left\{1 + \exp(-m\omega t)\cdot \exp\left[\arctan\left(\dfrac{\mu\omega q_1}{p_1}\right) + \cdots + \arctan\left(\dfrac{\mu\omega q_m}{p_m}\right)\right]\right\} \\ \quad + f_0\exp\left(-\dfrac{t}{\tau_0}\right) \end{cases} \tag{5.153}$$

式中 m 为自由度数，ω 为频率，$f^{eq} = C\exp(-\beta\varepsilon)$为“局部平衡态 Boltzmann 分布函数”.

5.5.4　气体输运系数的计算

由 Boltzmann-BGK 方程可以计算气体的输运系数.

1. 气体的黏滞系数

在这种情况下，假设(5.145)式中有

$$\begin{cases} \dot{p}_k = 0 \\ \dfrac{\partial f}{\partial t} = 0 \\ \dfrac{\partial f}{\partial q_2} = 0 \\ \dfrac{\partial f}{\partial q_3} = 0 \end{cases} \tag{5.154}$$

于是

$$f = f^{eq} - \tau\dot{q}_1\frac{\partial f}{\partial q_1} \tag{5.155}$$

利用逐级近似的“迭代法”，将上述(5.155)式等号右边的 f 以f^{eq}代替，即可得到一级近似的结果

$$f = f^{eq} - \tau\dot{q}_1\frac{\partial f^{eq}}{\partial q_1} \tag{5.156}$$

应用(5.156)式(并将 q_1 换写成 x_1，同时将 $\dot{q}_1$ 换写成 v_1)便可计算气体的黏滞

系数.

设

$$f^{\mathrm{eq}} = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left\{-\frac{\beta m}{2}\left[(v_1-\langle v_1\rangle)^2+v_2^2+v_3^2\right]\right\} \tag{5.157}$$

并根据流体的"黏滞应力"的公式和 Newton 的"黏滞定律"

$$\begin{cases}\sigma_{12} = -\int m v_1 v_2 f \mathrm{d}^3 \boldsymbol{v} \\ \sigma_{12} = \eta \dfrac{\partial\langle v_1\rangle}{\partial x_2}\end{cases} \tag{5.158}$$

即可得到

$$\begin{aligned}\eta &= m\tau\int v_1 v_2^2 \frac{\partial f^{\mathrm{eq}}}{\partial\langle v_1\rangle}\mathrm{d}^3\boldsymbol{v} = m\tau\int_{-\infty}^{+\infty} v_2^2 f^{\mathrm{eq}}\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\mathrm{d}v_3 \\ &= m\tau n\langle v_2^2\rangle = \frac{\tau n}{\beta}\end{aligned} \tag{5.159}$$

式中 m 为质量.

2. 金属的电导率

在这种情况下,假设(5.146)式中有

$$\begin{cases}\boldsymbol{F}_1 = \dot{p}_1 = 0 \\ \boldsymbol{F}_2 = \dot{p}_2 = 0 \\ \boldsymbol{F}_3 = \dot{p}_3 = -eE \\ \dfrac{\partial f}{\partial t} = 0\end{cases} \tag{5.160}$$

式中 E 为电场强度.于是,代替(5.156)式的是方程

$$f = f^{\mathrm{eq}} - \frac{\mathrm{e}E\tau}{m}\frac{\partial f^{\mathrm{eq}}}{\partial v_3} \tag{5.161}$$

设 f^{eq} 为 Fermi 分布.根据电流密度 j 的计算公式和"Fermi 能量" ε_F 的表达式以及 Ohm 定律

$$\begin{cases}j = -\dfrac{2em^3}{h^3}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} v_3 f \mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\mathrm{d}v_3 = -\dfrac{16\pi\sqrt{2m}\,\mathrm{e}^2 E}{3h^3}\int_0^{\infty}\tau\varepsilon^{\frac{3}{2}}\dfrac{\partial f^{\mathrm{eq}}}{\partial\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon \\ \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\tau\varepsilon^{\frac{3}{2}}\frac{\partial f^{\mathrm{eq}}}{\partial\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon = -\int_0^{\infty}\tau\varepsilon^{\frac{3}{2}}\delta(\varepsilon-\varepsilon_F)\mathrm{d}\varepsilon = -\tau_F\varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \\ j = \sigma E\end{cases} \tag{5.162}$$

有

$$\begin{cases} j = \dfrac{ne^2\tau_F}{m}E \\ \sigma = \dfrac{ne^2\tau_F}{m} \end{cases} \tag{5.163}$$

式中 m 为质量，$n=\dfrac{N}{V}$为“电子数密度”，σ 为金属的电导率.

3. 热传导系数

与以上两种情况相仿，根据一维热传导的统计力学计算方法和宏观 Fourier 定律

$$\begin{cases} q = \displaystyle\int\langle\varepsilon\rangle v_1 f^{\text{eq}}\mathrm{d}^3\boldsymbol{v} \\ q = -\kappa\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x_1} \end{cases} \tag{5.164}$$

并利用内能 u 与平均自由程 λ 之间的关系式，可以算得

$$\kappa = \eta c_V = \frac{1}{3}\rho\langle v\rangle\lambda c_V \tag{5.165}$$

式中 c_V 为 mol“等容热容量”，λ 为电子距原点的距离(平均自由程)，ρ 为电子气体的密度.

4. 扩散系数

同样，根据一维“纯扩散”的统计力学计算方法和宏观 Fick 定律之间的等价性

$$\begin{cases} \begin{cases} \Gamma_1 = -D\dfrac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}x_1} \\ \Gamma_2 = -D\dfrac{\mathrm{d}n_2}{\mathrm{d}x_1} \end{cases} \\ \begin{cases} \Gamma_1 = \displaystyle\int v_1 f_1^{\text{eq}}\mathrm{d}^3\boldsymbol{v} \\ \Gamma_2 = \displaystyle\int v_1 f_2^{\text{eq}}\mathrm{d}^3\boldsymbol{v} \end{cases} \end{cases} \tag{5.166}$$

可以算得

$$D = \frac{n_1\langle v^{(1)}\rangle l_1 + n_2\langle v^{(2)}\rangle l_2}{3(n_1+n_2)} \tag{5.167}$$

式中$\langle v^{(i)}\rangle(i=1,2)$为平均速率，$l_i(i=1,2)$为“Maxwell 平均自由程”.

5.5.5　格子 Boltzmann 方程

虽然吴大猷先生认为，将求解 6 维相空间(μ 相空间)中的 Boltzmann 方程转化为求解 3 维坐标空间中的流体动力学方程组，“不纯是为数学上的技巧，而系有物理的意义的”，而且一般人都倾向于同意“由于流体动力学方程组是描述于 3 维坐标空间中的微分方程组，因此求解这些方程组要比较求解描述于 6 维相空间中的

Boltzmann 方程来得容易”这样的观点，但是也有相反的观点：可以通过求解 Boltzmann 方程来得到流体动力学方程组(见 5.6 节)的解.

所谓“格子 Boltzmann 方法”就是通过求解 Boltzmann 方程来得到流体动力学方程组的解的方法.所谓“格子 Boltzmann 方程”就是就是建立在 BGK 近似基础之上的“离散型”Boltzmann 方程.“格子 Boltzmann 方法”就是求解“格子 Boltzmann 方程”.

“格子 Boltzmann 方法”诞生之初的 1988 年(G. R. McNamara and G. Zanetti, Use of the Boltzmann equation to simulate lattice automata, Phys Rev Letters, 1988, 61(20):2332～2335)，实际上并没有人意识到“格子 Boltzmann 方程”与通常的“连续型”Boltzmann 方程之间有什么联系，直到 1997 年当 X. He 和 L. S. Luo(A priori derivation of the lattice Boltzmann equation, Phys Rev E, 1997, 55:6333～6336; Theory of the lattice Boltzmann method: From the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation, Phys Rev E, 1997, 56:6811～6817)连续撰文分析了“格子 Boltzmann 方程”与通常的“连续型”Boltzmann 方程之间的内在联系，并指出了“格子 Boltzmann 方程”可以视为 BGK 近似下“连续型”Boltzmann 方程的一个特殊“离散格式”后，物理学家和力学家才将二者之间的联系搞清楚.

设流体“微元”的质量为 m，流体“微元”的速度为 $\boldsymbol{v}$，“连续”分布函数为 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)$，流体“数密度”为 $n=\int f\mathrm{d}\boldsymbol{v}$，流体“微元”的密度为 $\rho=nm$，流体“微元”的“平均速度”为 $\boldsymbol{u}=\langle\boldsymbol{v}\rangle=\dfrac{1}{n}\int\boldsymbol{v}f\mathrm{d}\boldsymbol{v}$，空间的“维数”为 s.“离散化”后，以 γ 表示速度的“种类数”，流体“微元”的“离散化速度”为 $\boldsymbol{v}_i$，“离散化分布函数”为 $f_i(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}_i,t)$，“离散化速度空间的外力项”为 $\boldsymbol{F}_i$，$i=0,1,2,\cdots,\gamma$.

于是，“速度离散的 Boltzmann 方程”为

$$\frac{\partial f_i}{\partial t}+\boldsymbol{v}_i\cdot\nabla f_i=-\frac{1}{\tau_0}(f_i-f_i^{\mathrm{eq}})+\boldsymbol{F}_i \tag{5.168}$$

当流体速度较低时，其“局部平衡态分布函数”f_i^{eq} 是

$$\begin{aligned}
f_i^{\mathrm{eq}}&=\rho\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{s}{2}}\exp\left[-\frac{\beta m\,(\boldsymbol{v}_i-\boldsymbol{u})^2}{2}\right]\\
&=\rho\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{s}{2}}\exp\left[-\frac{\beta m}{2}(v_i^2+u^2-2\boldsymbol{v}_i\cdot\boldsymbol{u})\right]\\
&=\rho\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{s}{2}}\exp\left(-\frac{\beta m v_i^2}{2}\right)\cdot\exp\left[\beta m\boldsymbol{v}_i\cdot\boldsymbol{u}-\frac{\beta m u^2}{2}\right]\\
&=\rho\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{s}{2}}\exp\left(-\frac{\beta m v_i^2}{2}\right)\\
&\quad\cdot\left[1+\beta m\boldsymbol{v}_i\cdot\boldsymbol{u}+\frac{1}{2}(\beta m\boldsymbol{v}_i\cdot\boldsymbol{u})^2-\frac{\beta m u^2}{2}\right]+o(\boldsymbol{u}^3)
\end{aligned} \tag{5.169}$$

为了数值化求解方程(5.168)式，还必须对此方程进行时间上和空间上的离散化处理，即沿“特征线”积分，因而可以得到“完全离散化的 Boltzmann 方程”：

$$f_i(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{v}_i\delta_t, t+\delta_t)-f_i(\boldsymbol{r},t)$$
$$=\int_0^{\delta_t}\left[\frac{1}{\tau_0}(f_i^{eq}-f_i)(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{v}_i t', t+t')+F_i(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{v}_i t', t+t')\right]\mathrm{d}t' \quad (5.170)$$

式中 δ_t 为“时间步长”.

对(5.170)式等号右边进行一阶精度的“矩形法”进行逼近，可得“格子 Boltzmann 方程”为

$$f_i(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{v}_i\delta_t, t+\delta_t)-f_i(\boldsymbol{r},t)$$
$$=-\frac{1}{\tau}[f_i(\boldsymbol{r},t)-f_i^{eq}(\boldsymbol{r},t)]+\delta_t F_i(\boldsymbol{r},t) \quad (5.171)$$

式中 $\tau=\frac{\tau_0}{\delta_t}$ 为无量纲“弛豫时间”.

“格子 Boltzmann 方程”在数值计算方面具有较好的“并行特性”(算法就是求解问题的方法和步骤；并行算法，就是在并行机上用很多个处理器联合求解问题的方法和步骤)和较强的复杂边界处理能力.除此之外，“格子 Boltzmann 方法”较之直接数值求解流体动力学 Navier-Stokes 方程的优越性，在于“格子 Boltzmann 方程”只有一个方程而 Navier-Stokes 方程有 3 个方程.

5.6　流体动力学的基本方程

流体动力学的基本方程组与 Boltzmann 方程(不管是“传统的”还是“系综的”)有着千丝万缕的联系：Chapman 和 Enskog 的解法，是不直接求解“传统 Boltzmann 方程”，而是通过求解流体动力学基本方程组得到 Boltzmann 方程的精确解.由于流体动力学方程组是描述于 3 维坐标空间中的微分方程组，因此求解这些方程组要比较求解描述于 6 维相空间(μ 相空间)中的“传统 Boltzmann 方程”来得容易.反过来，“格子 Boltzmann 方法”则是通过求解 Boltzmann 方程来得到流体动力学方程组的离散解的方法.所谓“格子 Boltzmann 方程”就是就是建立在 BGK 近似基础之上的“离散型”Boltzmann 方程.由此可见，不管是通过求解流体动力学基本方程组得到 Boltzmann 方程的精确解，还是通过通过求解 Boltzmann 方程得到流体动力学方程组的离散解，二者之间都是密不可分、相互依赖的，很难说谁是谁的“拐棍”.从精确度方面来比较二者，似乎 Boltzmann 方程来得更为准确.然而，Boltzmann 方程本身的导出也是存在近似处理的考虑的.

5.6.1 二体碰撞的碰撞守恒量

定理:二体碰撞的碰撞守恒量 $\Phi^{(i)}$ 满足(用"Boltzmann-Gibbs 方程"中的"碰撞项")

$$\sum_{i,j}\iint \Phi^{(i)}(\tilde{f}^{(i)}\tilde{f}^{(j)} - f^{(i)}f^{(j)})\mathrm{d}v^{(i)}\mathrm{d}v^{(j)} = 0 \tag{5.172}$$

证明:首先由碰撞前后的微观对称性,有

$$\begin{aligned}&\iint \Phi^{(i)}(\tilde{f}^{(i)}\tilde{f}^{(j)} - f^{(i)}f^{(j)})\mathrm{d}v^{(i)}\mathrm{d}v^{(j)}\\ &= \iint \tilde{\Phi}^{(i)}(f^{(i)}f^{(j)} - \tilde{f}^{(i)}\tilde{f}^{(j)})\mathrm{d}\tilde{v}^{(i)}\mathrm{d}\tilde{v}^{(j)}\end{aligned} \tag{5.173}$$

因为 $\mathrm{d}v^{(i)}\mathrm{d}v^{(j)} = \mathrm{d}\tilde{v}^{(i)}\mathrm{d}\tilde{v}^{(j)}$,故有

$$\begin{aligned}&\iint \Phi^{(i)}(\tilde{f}^{(i)}\tilde{f}^{(j)} - f^{(i)}f^{(j)})\mathrm{d}v^{(i)}\mathrm{d}v^{(j)}\\ &= -\iint \tilde{\Phi}^{(i)}(\tilde{f}^{(i)}\tilde{f}^{(j)} - f^{(i)}f^{(j)})\mathrm{d}v^{(i)}\mathrm{d}v^{(j)}\end{aligned} \tag{5.174}$$

取(5.173)式和(5.174)式的算术平均值,得到

$$\begin{aligned}&\iint \Phi^{(i)}(\tilde{f}^{(i)}\tilde{f}^{(j)} - f^{(i)}f^{(j)})\mathrm{d}v^{(i)}\mathrm{d}v^{(j)}\\ &= \frac{1}{2}\iint (\Phi^{(i)} - \tilde{\Phi}^{(i)})(\tilde{f}^{(i)}\tilde{f}^{(j)} - f^{(i)}f^{(j)})\mathrm{d}v^{(i)}\mathrm{d}v^{(j)}\end{aligned} \tag{5.175}$$

规定 $\Phi^{(i)} = \Phi^{(i)}(x_k, v_k, t)$,则对换 $v_i \leftrightarrow v_j$ 后(5.175)式成为

$$\begin{aligned}&\iint \Phi^{(i)}(\tilde{f}^{(i)}\tilde{f}^{(j)} - f^{(i)}f^{(j)})\mathrm{d}v^{(i)}\mathrm{d}v^{(j)}\\ &= \frac{1}{2}\iint (\Phi^{(j)} - \tilde{\Phi}^{(j)})(\tilde{f}^{(j)}\tilde{f}^{(i)} - f^{(j)}f^{(i)})\mathrm{d}v^{(j)}\mathrm{d}v^{(i)}\\ &= \frac{1}{2}\iint (\Phi^{(j)} - \tilde{\Phi}^{(j)})(\tilde{f}^{(i)}\tilde{f}^{(j)} - f^{(i)}f^{(j)})\mathrm{d}v^{(i)}\mathrm{d}v^{(j)}\end{aligned} \tag{5.176}$$

再取(5.175)式和(5.176)式的算术平均值,并求和,就有

$$\begin{aligned}&\sum_{i,j}\iint \Phi^{(i)}(\tilde{f}^{(i)}\tilde{f}^{(j)} - f^{(i)}f^{(j)})\mathrm{d}v^{(i)}\mathrm{d}v^{(j)}\\ &= \frac{1}{4}\sum_{i,j}\iint (\Phi^{(i)} + \Phi^{(j)} - \tilde{\Phi}^{(i)} - \tilde{\Phi}^{(j)})(\tilde{f}^{(i)}\tilde{f}^{(j)} - f^{(i)}f^{(j)})\mathrm{d}v^{(i)}\mathrm{d}v^{(j)}\end{aligned} \tag{5.177}$$

当 $\Phi^{(i)} = \Phi^{(i)}(x_k, v_k, t)$ 是守恒量时,总有

$$(\Phi^{(i)} + \Phi^{(j)} - \tilde{\Phi}^{(i)} - \tilde{\Phi}^{(j)}) = 0 \tag{5.178}$$

例如,对质量守恒、动量守恒、能量守恒,总有

$$
\begin{cases}
m^{(i)} + m^{(j)} = \widetilde{m}^{(i)} + \widetilde{m}^{(j)} \\
m^{(i)} v_k^{(i)} + m^{(j)} v_k^{(j)} = \widetilde{m}^{(i)} k^{(i)} + \widetilde{m}^{(j)} v_k^{(j)} \\
\dfrac{1}{2} m^{(i)} (v_k^{(i)})^2 + \dfrac{1}{2} m^{(j)} (v_k^{(j)})^2 = \dfrac{1}{2} \widetilde{m}^{(i)} (\widetilde{v}_k^{(i)})^2 + \dfrac{1}{2} \widetilde{m}^{(j)} (\widetilde{v}_k^{(j)})^2
\end{cases}
\tag{5.179}
$$

因此,将(5.178)式代入(5.177)式,就得到(5.172)式.

在平动的气体中,可以证明分子的质量、动量和能量,或它们的线性组合,是仅有的碰撞守恒量.

5.6.2　由 Boltzmann 方程推导流体动力学基本方程组

1. 分子性质变化量的一般方程(Boltzmann 守恒方程)

首先,引入碰撞守恒量 $\Phi^{(i)} = \Phi^{(i)}(x_k, v_k, t)$. 将该碰撞守恒量乘以各组分的 Boltzmann 方程,且按 $\mathrm{d}v^{(i)}$积分并对各组分求和,有

$$
\begin{aligned}
&\sum_i \int \Phi^{(i)} \left(\frac{\partial f^{(i)}}{\partial t} + v_k^{(i)} \frac{\partial f^{(i)}}{\partial x_k^{(i)}} + \frac{F_k^{(i)}}{m^{(i)}} \frac{\partial f^{(i)}}{\partial v_k^{(i)}} \right) \mathrm{d}v^{(i)} \\
&\quad = \sum_{i,j} \iint \Phi^{(i)} (\widetilde{f}^{(i)} \widetilde{f}^{(j)} - f^{(i)} f^{(j)}) \mathrm{d}v^{(i)} \mathrm{d}v^{(j)}
\end{aligned}
\tag{5.180}
$$

由于(5.172)式,所以

$$
\sum_i \int \Phi^{(i)} \left(\frac{\partial f^{(i)}}{\partial t} + v_k^{(i)} \frac{\partial f^{(i)}}{\partial x_k^{(i)}} + \frac{F_k^{(i)}}{m^{(i)}} \frac{\partial f^{(i)}}{\partial v_k^{(i)}} \right) \mathrm{d}v^{(i)} = 0 \tag{5.181}
$$

其次,将(5.181)式中各项视为适当的平均值,然后完成上述积分. 记分子数密度为 $n^{(i)} = \int f^{(i)} \mathrm{d}v^{(i)}$, 则对第一项有

$$
\begin{aligned}
\int \Phi^{(i)} \frac{\partial f^{(i)}}{\partial t} \mathrm{d}v^{(i)} &= \frac{\partial}{\partial t} \int \Phi^{(i)} f^{(i)} \mathrm{d}v^{(i)} - \int f^{(i)} \frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial t} \mathrm{d}v^{(i)} \\
&= \frac{\partial}{\partial t} (n^{(i)} \langle \Phi^{(i)} \rangle) - n^{(i)} \langle \frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial t} \rangle
\end{aligned}
\tag{5.182}
$$

对第二项有

$$
\begin{aligned}
\int \Phi^{(i)} v_k^{(i)} \frac{\partial f^{(i)}}{\partial x_k^{(i)}} \mathrm{d}v^{(i)} &= \frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}} \int \Phi^{(i)} v_k^{(i)} f^{(i)} \mathrm{d}v^{(i)} - \int f^{(i)} \frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}} (\Phi^{(i)} v_k^{(i)}) \mathrm{d}v^{(i)} \\
&= \frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}} (n^{(i)} \langle \Phi^{(i)} v_k^{(i)} \rangle) - n^{(i)} \langle v_k^{(i)} \frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial x_k^{(i)}} \rangle
\end{aligned}
\tag{5.183}
$$

对第三项有(假定 $F_k^{(i)}$ 与速度 $v_k^{(i)}$ 无关)

$$
\begin{aligned}
\int \Phi^{(i)} \frac{F_k^{(i)}}{m^{(i)}} \frac{\partial f^{(i)}}{\partial v_k^{(i)}} \mathrm{d}v^{(i)} &= \frac{F_k^{(i)}}{m^{(i)}} \int \Phi^{(i)} \frac{\partial f^{(i)}}{\partial v_k^{(i)}} \mathrm{d}v^{(i)} \\
&= \frac{F_k^{(i)}}{m^{(i)}} \left[(\Phi^{(i)} f^{(i)}) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int f^{(i)} \frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial v_k^{(i)}} \mathrm{d}v^{(i)} \right]
\end{aligned}
$$

$$= -\int f^{(i)} \frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial v_k^{(i)}} \mathrm{d} v^{(i)} = - n^{(i)} \frac{F_k^{(i)}}{m^{(i)}} \left\langle \frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial v_k^{(i)}} \right\rangle \tag{5.184}$$

在演算中已使用了“当$|v_k^{(i)}| \to \infty$时 $f^{(i)} \to 0$”的条件.

将(5.182)式、(5.183)式和(5.184)式代入(5.181)式,得到所谓“Boltzmann 守恒方程”或“矩方程”(或“输运方程”):

$$\sum_i \left[\frac{\partial}{\partial t}(n^{(i)}\langle \Phi^{(i)} \rangle) + \frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}}(n^{(i)}\langle \Phi^{(i)} v_k^{(i)} \rangle) - n^{(i)}\left(\left\langle \frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial t} \right\rangle + \left\langle v_k^{(i)} \frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial x_k^{(i)}} \right\rangle + \frac{F_k^{(i)}}{m^{(i)}} \left\langle \frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial v_k^{(i)}} \right\rangle \right) \right] = 0 \tag{5.185}$$

2. 流体动力学基本方程组

(1) 连续性方程

在“矩方程”(5.185)式中令 $\Phi^{(i)} = 1$,则对每一组分 i 有

$$\frac{\partial}{\partial t}(n^{(i)}) + \frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}}(n^{(i)}\langle v_k^{(i)} \rangle) = 0 \tag{5.186}$$

或用分子质量 $m^{(i)}$ 相乘,并令 $\rho^{(i)} = n^{(i)} m^{(i)}$,可得

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^{(i)}) + \frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}}(\rho^{(i)}\langle v_k^{(i)} \rangle) = 0 \tag{5.187}$$

(2) Navier-Stokes 方程

在“矩方程”(5.185)式中令 $\Phi^{(i)} = v_l^{(i)}$,则对每一组分 i 有

$$\frac{\partial}{\partial t}(n^{(i)}\langle v_l^{(i)} \rangle) + \frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}}(n^{(i)}\langle v_k^{(i)} v_l^{(i)} \rangle) = n^{(i)} \frac{F_l^{(i)}}{m^{(i)}} \tag{5.188}$$

或用 $\rho^{(i)} = n^{(i)} m^{(i)}$,可得

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^{(i)}\langle v_l^{(i)} \rangle) + \frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}}(\rho^{(i)}\langle v_k^{(i)} v_l^{(i)} \rangle) = \rho^{(i)} F_l^{(i)} \tag{5.189}$$

定义“热速度”$\xi_k^{(i)}$ 为

$$\xi_k^{(i)} = v_k^{(i)} - \langle v_k^{(i)} \rangle \tag{5.190}$$

而“应力张量”为

$$\sigma_{kl} = -\rho \langle \xi_k \xi_l \rangle \tag{5.191}$$

由于

$$\begin{cases} \langle \xi_k \rangle = \langle v_k - \langle v_k \rangle \rangle = \langle v_k \rangle - \langle v_k \rangle = 0 \\ \langle v_k v_l \rangle = \langle (\langle v_k \rangle + \xi_k)(\langle v_l \rangle + \xi_l) \rangle = \langle v_k \rangle \langle v_l \rangle + \langle \xi_k \xi_l \rangle \end{cases} \tag{5.192}$$

所以(5.189)式成为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^{(i)}\langle v_l^{(i)} \rangle) + \frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}}(\rho^{(i)}\langle v_k^{(i)} \rangle \langle v_l^{(i)} \rangle - \sigma_{kl}^{(i)}) = \rho^{(i)} F_l^{(i)} \tag{5.193}$$

最后,将连续性方程(5.187)式代入(5.193)式,就得到 Navier-Stokes 方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle v_l^{(i)} \rangle + \langle v_k^{(i)} \rangle \frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}} \langle v_l^{(i)} \rangle = \frac{1}{\rho^{(i)}} \frac{\partial \sigma_{kl}^{(i)}}{\partial x_k^{(i)}} + F_l^{(i)} \tag{5.194}$$

(3) 能量方程

在“矩方程”(5.185)式中令 $\Phi^{(i)}=\frac{1}{2}m^{(i)}(v_k^{(i)})^2$，则对每一组分 i 用 $\rho^{(i)}=n^{(i)}m^{(i)}$ 后有

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2}\rho^{(i)}\langle v_l^{(i)}v_l^{(i)}\rangle\right)+\frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}}\left(\frac{1}{2}\rho^{(i)}\langle v_k^{(i)}v_l^{(i)}v_l^{(i)}\rangle\right)=\rho^{(i)}F_l^{(i)}\langle v_l^{(i)}\rangle \tag{5.195}$$

定义热流矢量 J_k^q 和单位质量内能 u 为

$$\begin{cases}J_k^q=\frac{1}{2}\rho\langle\xi_k\xi_l\xi_l\rangle\\ u=\frac{1}{2}\langle\xi_l\xi_l\rangle\end{cases} \tag{5.196}$$

则由于

$$\begin{cases}\langle v_lv_l\rangle=\langle v_l\rangle\langle v_l\rangle+\langle\xi_l\xi_l\rangle=(\langle v_l\rangle)^2+2u\\ \langle v_kv_lv_l\rangle=\langle(\langle v_k\rangle+\xi_k)(\langle v_l\rangle+\xi_l)^2\rangle\\ \qquad\qquad=\langle v_k\rangle(\langle v_l\rangle)^2+2u\langle v_k\rangle+\frac{2J_k^q}{\rho}+\frac{2}{\rho}\sigma_{kl}\langle v_l\rangle\end{cases} \tag{5.197}$$

因此得到

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2}\rho^{(i)}(\langle v_l^{(i)}\rangle)^2+\rho^{(i)}u^{(i)}\right)\\ &\quad+\frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}}\left(\frac{1}{2}\rho^{(i)}\langle v_k^{(i)}\rangle(\langle v_l^{(i)}\rangle)^2+\rho^{(i)}\langle v_k^{(i)}\rangle u+J_k^q-\sigma_{kl}^{(i)}\langle v_l^{(i)}\rangle\right)\\ &=\rho^{(i)}F_l^{(i)}\langle v_l^{(i)}\rangle\end{aligned} \tag{5.198}$$

作为第一步简化，将连续性方程(5.186)式和 Navier-Stokes 方程(5.194)式代入(5.198)式，得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{2}(\langle v_l^{(i)}\rangle)^2+u\right)=\langle v_l^{(i)}\rangle F_l^{(i)}+\frac{1}{\rho^{(i)}}\frac{\partial}{\partial x_k^{(i)}}(\sigma_{kl}^{(i)}\langle v_l^{(i)}\rangle)-\frac{1}{\rho^{(i)}}\frac{\partial J_k^q}{\partial x_k^{(i)}} \tag{5.199}$$

(5.199)式等号左边表示单位质量流体的能量变化率，等号右边则表示单位时间内体积力和面积力对单位单位质量流体所做的功，加上单位质量流体从环境中吸收的热能.

进一步，将(5.199)式中复合函数的导数展开，就有

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{2}(\langle v_l^{(i)}\rangle)^2+u\right)&=\langle v_l^{(i)}\rangle\frac{\mathrm{d}\langle v_l^{(i)}\rangle}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}\\ &=\langle v_l^{(i)}\rangle\left(F_l^{(i)}+\frac{1}{\rho^{(i)}}\frac{\partial\sigma_{kl}^{(i)}}{\partial x_k^{(i)}}\right)+\frac{1}{\rho^{(i)}}\left(\sigma_{kl}^{(i)}\frac{\partial\langle v_l^{(i)}\rangle}{\partial x_k^{(i)}}-\frac{\partial J_k^q}{\partial x_k^{(i)}}\right)\end{aligned}$$

于是，利用 Navier-Stokes 方程(5.194)式，便可以得到

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\rho^{(i)}}\sigma_{kl}^{(i)}\frac{\partial\langle v_l^{(i)}\rangle}{\partial x_k^{(i)}}-\frac{1}{\rho^{(i)}}\frac{\partial J_k^q}{\partial x_k^{(i)}} \tag{5.200}$$

因为方程(5.200)式等号右边第一项关于指标 k 和 l 对称，即

$$\sigma_{kl}\frac{\partial\langle v_l^{(i)}\rangle}{\partial x_k^{(i)}}=\frac{1}{2}\sigma_{kl}\left(\frac{\partial\langle v_l^{(i)}\rangle}{\partial x_k^{(i)}}+\frac{\partial\langle v_k^{(i)}\rangle}{\partial x_l^{(i)}}\right) \tag{5.201}$$

故，方程(5.200)式又可被写成

$$\rho^{(i)}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\sigma_{kl}\left(\frac{\partial\langle v_l^{(i)}\rangle}{\partial x_k^{(i)}}+\frac{\partial\langle v_k^{(i)}\rangle}{\partial x_l^{(i)}}\right)-\frac{\partial J_k^q}{\partial x_k^{(i)}} \tag{5.202}$$

因为

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\rho\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}+\left(\frac{\partial u}{\partial\rho}\right)_T\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} \tag{5.203}$$

而且由单位质量容积 v 与质量密度 ρ 之间的关系 $v=\frac{1}{\rho}$，有

$$\begin{cases}\mathrm{d}u=T\mathrm{d}s+\dfrac{p}{\rho^2}\mathrm{d}\rho\\ c_V=\left(\dfrac{\partial u}{\partial T}\right)_V=\left(\dfrac{\partial u}{\partial T}\right)_\rho\\ \left(\dfrac{\partial u}{\partial v}\right)_T=-\rho^2\left(\dfrac{\partial u}{\partial\rho}\right)_T=T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho-p\end{cases} \tag{5.204}$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}=c_V\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)+\frac{1}{\rho}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho-p\right]\frac{\partial v_k}{\partial x_k} \tag{5.205}$$

式中 c_V 是单位质量的等容热容量.

若省略上角标(i)，并将流速的"μ 相空间"中的"系综平均值"$\langle v_k\rangle$写成流速的长时间的平均值 $\bar{v}_k$，则流体动力学的基本方程组是

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\rho}{\partial t}+\dfrac{\partial}{\partial x_k}(\rho\bar{v}_k)=0\\ \dfrac{\partial\bar{v}_l}{\partial t}+\bar{v}_k\dfrac{\partial\bar{v}_l}{\partial x_k}=\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial\sigma_{kl}}{\partial x_k}+\boldsymbol{F}_l\\ \rho c_V\left(\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)=p\dfrac{\partial\bar{v}_k}{\partial x_k}+\dfrac{1}{2}\sigma_{kl}\left(\dfrac{\partial\bar{v}_l}{\partial x_k}+\dfrac{\partial\bar{v}_k}{\partial x_l}\right)-\dfrac{\partial J_k^q}{\partial x_k}\end{cases} \tag{5.206}$$

其中已假设了压强 p 与温度 T 之间的关系不大，即$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho=0$.

5.6.3 流体动力学基本方程组的原始推导

流体动力学基本方程组的原始推导不是统计力学的，而是"连续介质力学"的.

1. Reynolds 输运公式

设力学量 $O(x_k,t)$ 的泛函为

$$\Phi(t)=\iiint_{\tau(t)}O(x_k,t)\mathrm{d}V \tag{5.207}$$

式中 $\tau(t)$ 是一个随时间变化的区域. 在计算 $\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t}$ 时，不能进行求导和积分次序的简单交换，必须先对积分作适当的变换处理，使得变换后的积分区域，是一个不随时间改变的区域. 这种变换中的最简单的一个，就是采用从 Euler 变量 x_k 到 Lagrange 变量 ξ_l 之间的变换：

$$x_k=x_k(\xi_l,t)\quad(k,l=1,2,3) \tag{5.208}$$

于是

$$\Phi(t)=\iiint_{\tau_0}|J|O[x_k(\xi_l,t)]\mathrm{d}V_0 \tag{5.209}$$

式中 τ_0 是该物质系统在某一初始时刻 t_0 所占据的空间域，而

$$J=\frac{\partial(x_1,x_2,x_3)}{\partial(\xi_1,\xi_2,\xi_3)} \tag{5.210}$$

是 Jacobian.

对(5.209)式求时间导数，有

$$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t}=\iiint_{\tau_0}\left[|J|\frac{\mathrm{d}O}{\mathrm{d}t}+O\frac{\mathrm{d}|J|}{\mathrm{d}t}\right]\mathrm{d}V_0 \tag{5.211}$$

其中

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{\xi_l}=\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{x_k}+v_k\frac{\partial}{\partial x_k} \tag{5.212}$$

是“随体导数”. 由于

$$\frac{\mathrm{d}|J|}{\mathrm{d}t}=|J|\left(\frac{\partial v_k}{\partial x_k}\right) \tag{5.213}$$

因此

$$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t}=\iiint_{\tau_0}|J|\left[\frac{\mathrm{d}O}{\mathrm{d}t}+O\frac{\partial v_k}{\partial x_k}\right]\mathrm{d}V_0=\iiint_{\tau(t)}\left[\frac{\mathrm{d}O}{\mathrm{d}t}+O\frac{\partial v_k}{\partial x_k}\right]\mathrm{d}V \tag{5.214}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iiint_{\tau(t)}O(x_k,t)\mathrm{d}V=\iiint_{\tau(t)}\left[\frac{\mathrm{d}O}{\mathrm{d}t}+O\frac{\partial v_k}{\partial x_k}\right]\mathrm{d}V=\iiint_{\tau(t)}\left[\frac{\partial O}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}(Ov_k)\right]\mathrm{d}V \tag{5.215}$$

若被积函数在区域内和边界上单值连续可微，则应用 Gauss 定理后又有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iiint_{\tau(t)}O(x_k,t)\mathrm{d}V=\iiint_{\tau(t)}\frac{\partial O}{\partial t}\mathrm{d}V+\oiint_{\sigma(t)}Ov_k\mathrm{d}A_k \tag{5.216}$$

式中 $\mathrm{d}A_k$ 为边界上的法向面元.

(5.215)式和(5.216)式被称为“Reynolds 输运公式”(O. Reynolds,1842～1912).

2. 流体的连续性方程

设

$$\Phi(t)=\iiint_{\tau(t)}\rho(x_k,t)\mathrm{d}V \tag{5.217}$$

则因为对于封闭的物质系统流体的总质量应该是一个常数,即$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t}=0$,故由(5.216)式直接得到

$$\iiint_{\tau(t)}\frac{\partial\rho}{\partial t}\mathrm{d}V+\oiint_{\sigma(t)}\rho v_k\mathrm{d}A_k=0 \tag{5.218}$$

对(5.218)式用 Gauss 定理,有

$$\iiint_{\tau(t)}\left[\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_k)\right]\mathrm{d}V=\iiint_{\tau(t)}\left[\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}+\rho\frac{\partial v_k}{\partial x_k}\right]\mathrm{d}V=0 \tag{5.219}$$

在流场中密度 ρ 和流速 v_k 连续变化之处,(5.219)式对任意区域均成立,于是

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_k)=\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}+\rho\frac{\partial v_k}{\partial x_k}=0 \tag{5.220}$$

此即流体动力学中微分形式的连续性方程.

3. 流体的动量方程

设

$$\Phi(t)=\iiint_{\tau(t)}\rho v_l\mathrm{d}V \tag{5.221}$$

根据 Newton 动量定理:在惯性参考系中物体动量的变化,等于作用在物体上的外力的冲量.因此,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iiint_{\tau(t)}\rho v_l\mathrm{d}V=\iiint_{\tau(t)}\rho F_l\mathrm{d}V+\oiint_{\sigma(t)}\sigma_{kl}\mathrm{d}A_k \tag{5.222}$$

式中 F_l 为体积外力,σ_{kl} 为应力张量.对全空间积分时,应力张量的总效果等于零,因为全空间的流体必须符号 Newton 第二定律.但在局部空间,应力张量的总效果不等于零.

对(5.222)式用“Reynolds 输运公式”(5.216)式,有

$$\iiint_{\tau(t)}\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\rho v_l)+\rho v_l\frac{\partial v_k}{\partial x_k}\right]\mathrm{d}V=\iiint_{\tau(t)}\rho F_l\mathrm{d}V+\oiint_{\sigma(t)}\sigma_{kl}\mathrm{d}A_k \tag{5.223}$$

将(5.223)式中的全导数展开成$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial}{\partial t}+v_k\frac{\partial}{\partial x_k}$,并用 Gauss 定理,得到

$$\iiint_{\tau(t)}\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_l)\mathrm{d}V=\iiint_{\tau(t)}\rho F_l\mathrm{d}V-\iiint_{\tau(t)}\frac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_k v_l-\sigma_{kl})\mathrm{d}V \tag{5.224}$$

在流场中密度 ρ 和流速 v_k 连续变化之处,(5.224)式对任意区域均成立,于是

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_l) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_k v_l - \sigma_{kl}) = \rho F_l \tag{5.225}$$

将(5.225)式中的导数展开，并利用连续性方程(5.220)式，于是可写出

$$\frac{\partial v_l}{\partial t} + v_k \frac{\partial v_l}{\partial x_k} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial x_k} + F_l \tag{5.226}$$

此即流体动力学中的动量方程，有时候也被称为“Navier-Stokes 方程”.

4. 流体的能量方程

设

$$\Phi(t) = \iiint_{\tau(t)} \rho\left(\frac{v^2}{2} + u\right)\mathrm{d}V \tag{5.227}$$

式中 u 为单位质量内能. 根据能量守恒与转换定律(即热力学第一定律)，封闭系统中流体能量的增加，应当等于外力对系统所做的功，加上从系统边界传入系统内的热能. 记“热流矢量”的分量为 J_k^q，应有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\iiint_{\tau(t)} \rho\left(\frac{v^2}{2} + u\right)\mathrm{d}V = \iiint_{\tau(t)} \rho F_k v_k \mathrm{d}V + \oiint_{\sigma(t)} \sigma_{kl} v_l \mathrm{d}A_k - \oiint_{\sigma(t)} J_k^q \mathrm{d}A_k \tag{5.228}$$

对(5.228)式用“Reynolds 输运公式”(5.216)式，有

$$\begin{aligned}&\iiint_{\tau(t)} \frac{\partial}{\partial t}\left[\rho\left(\frac{v^2}{2} + u\right)\right]\mathrm{d}V + \iiint_{\tau(t)} \frac{\partial}{\partial x_k}\left[\rho v_k\left(\frac{v^2}{2} + u\right)\right]\mathrm{d}V \\ &= \iiint_{\tau(t)} \rho F_k v_k \mathrm{d}V + \oiint_{\sigma(t)} \sigma_{kl} v_l \mathrm{d}A_k - \oiint_{\sigma(t)} J_k^q \mathrm{d}A_k\end{aligned} \tag{5.229}$$

对(5.229)式用 Gauss 定理，得到

$$\begin{aligned}&\iiint_{\tau(t)} \left\{\frac{\partial}{\partial t}\left[\rho\left(\frac{v^2}{2} + u\right)\right] + \frac{\partial}{\partial x_k}\left[\rho v_k\left(\frac{v^2}{2} + u\right)\right]\right\}\mathrm{d}V \\ &= \iiint_{\tau(t)} \left[\rho F_k v_k + \frac{\partial}{\partial x_k}(v_l \sigma_{kl}) - \frac{\partial J_k^q}{\partial x_k}\right]\mathrm{d}V\end{aligned} \tag{5.230}$$

在流场中密度 ρ 和流速 v_k 连续变化之处，(5.230)式对任意区域均成立，于是

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\rho\left(\frac{v^2}{2} + u\right)\right] + \frac{\partial}{\partial x_k}\left[\rho v_k\left(\frac{v^2}{2} + u\right)\right] = \rho F_k v_k + \frac{\partial}{\partial x_k}(v_l \sigma_{kl}) - \frac{\partial J_k^q}{\partial x_k} \tag{5.231}$$

或

$$\begin{aligned}&\left(\frac{v^2}{2} + u\right)\left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_k)\right] + \rho\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_k \frac{\partial}{\partial x_k}\right)\left(\frac{v^2}{2} + u\right) \\ &= \rho v_k\left(F_k + \frac{1}{\rho}\frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial x_l}\right) + \left(\sigma_{kl}\frac{\partial v_l}{\partial x_k} - \frac{\partial J_k^q}{\partial x_k}\right)\end{aligned} \tag{5.232}$$

利用连续性方程(5.220)式和动量方程(5.226)式，可将(5.230)式化为

$$\rho \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = \sigma_{kl}\frac{\partial v_l}{\partial x_k} - \frac{\partial J_k^q}{\partial x_k} \tag{5.233}$$

再利用方程(5.233)式等号右边第一项关于指标 k 和 l 对称性，最后得到

$$\rho \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\sigma_{kl}\left(\frac{\partial v_l}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_l}\right) - \frac{\partial J_k^q}{\partial x_k} \tag{5.234}$$

若应变速率张量 $\dot{e}_{kl}$ 是线性的，即若

$$\dot{e}_{kl} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_l}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_l}\right) \tag{5.235}$$

则方程(5.234)式可被改写为

$$\rho \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = \sigma_{kl}\dot{e}_{kl} - \frac{\partial J_k^q}{\partial x_k} \tag{5.236}$$

(5.236)式实际上就是热力学第一定律的标准形式.

于是，流体动力学的基本方程组就是

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \rho}{\partial t} + \dfrac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_k) = 0 \\ \dfrac{\partial v_l}{\partial t} + v_k \dfrac{\partial v_l}{\partial x_k} = \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial \sigma_{kl}}{\partial x_k} + \boldsymbol{F}_l \\ \rho c_V\left(\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right) = p\dfrac{\partial v_k}{\partial x_k} + \dfrac{1}{2}\sigma_{kl}\left(\dfrac{\partial v_l}{\partial x_k} + \dfrac{\partial v_k}{\partial x_l}\right) - \dfrac{\partial J_k^q}{\partial x_k} \end{cases} \tag{5.237}$$

其中已假设了压强 p 与温度 T 之间的关系不大，即 $\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho = 0$.

比较由两种推导方法得到的(5.206)式和(5.237)式，可以看出，流体动力学中的流速 v_k，实际上就是统计力学中的平均流速 $\langle v_k \rangle$ 或 $\bar{v}_k$. 换言之，流体动力学中的宏观“力学量”，只是统计力学中某些微观物理量的“统计(系综)平均”.

5.6.4 流体动力学的本构方程

1. 流体动力学中线性本构方程的一般形式

可以从数学上一般地证明，应力张量 σ_{kl} 与应变速率张量 $\dot{e}_{kl}$ 之间的线性关系(广义 Newton 定律)是

$$\sigma_{kl} = -p\delta_{kl} + D_{klij}\dot{e}_{ij} \tag{5.238}$$

式中 δ_{kl} 为 Krönecker 符号，D_{klij} 为黏性系数张量. D_{klij} 的最一般形式是

$$D_{klij} = \lambda\delta_{kl}\delta_{ij} + \mu(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) + \eta(\delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}) \tag{5.239}$$

其中 (λ, μ, η) 都是标量.

考虑到应力张量 σ_{kl} 与应变速率张量 $\dot{e}_{kl}$ 都是对称张量，即

$$\begin{cases} D_{klij} = D_{lkij} \\ D_{klij} = D_{klji} \end{cases} \tag{5.240}$$

因而 $\eta = 0$. 于是，

$$\sigma_{kl} = -p\delta_{kl} + \lambda\dot{e}_{ii}\delta_{kl} + 2\mu\dot{e}_{kl}$$

$$= -p\delta_{kl} + \left(\lambda + \frac{2}{3}\mu\right)\dot{e}_{ii}\delta_{kl} + 2\mu\left(\dot{e}_{kl} - \frac{1}{3}\dot{e}_{ii}\delta_{kl}\right) \tag{5.241}$$

2. 由线性本构方程得到的流体动力学基本方程组

如果应变速率张量 $\dot{e}_{kl}$ 是线性的，即(5.235)式成立，则将(5.241)式代入(5.237)式后得到流体动力学基本方程组为

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} + \rho\dfrac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0 \\ \dfrac{\partial v_l}{\partial t} + v_k\dfrac{\partial v_l}{\partial x_k} = -\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial p}{\partial x_l} + \dfrac{\mu}{\rho}\dfrac{\partial^2 v_l}{\partial x_k \partial x_k} + \dfrac{\lambda+\mu}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial x_l}\left(\dfrac{\partial v_k}{\partial x_k}\right) + F_l \\ \rho c_V\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \lambda\left(\dfrac{\partial v_k}{\partial x_k}\right)^2 + \dfrac{\mu}{2}\left(\dfrac{\partial v_k}{\partial x_l} + \dfrac{\partial v_l}{\partial x_k}\right)^2 - \dfrac{\partial J_k^q}{\partial x_k} \end{cases} \tag{5.242}$$

其中

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \tag{5.243}$$

上述(5.242)式中的第二个运动方程就是“Navier-Stokes 方程”，有时候此方程中等号右边第三项$\dfrac{\partial v_k}{\partial x_k}=0$(即“不可压缩”流体动力学)时所得之方程也被称为“Navier-Stokes 方程”. 求解流体动力学中的“Navier-Stokes 方程”，是当今世界难题之一. 迄今为止，“Navier-Stokes 方程”的精确解只有不到 100 个(参阅张远君校编的《流体力学大全》，北京航空航天大学出版社，1981)，而且绝大多数是在极其特殊的条件下求得的. “Navier-Stokes 方程”对理解“湍流问题”基本上是无能为力的.

5.6.5　讨论

(1) 从以上推导过程中可以看出，流体动力学的基本方程组中存在不同程度的近似. 例如，应力张量 σ_{kl} 与应变速率张量 $\dot{e}_{kl}$ 之间的线性关系(即“广义 Newton 定律”)是一种近似，“应变速率张量 $\dot{e}_{kl}$ 是线性的，即(5.235)式成立”也是一种近似(可以对照“非线性弹性力学”中应力张量 σ_{kl} 与应变张量 e_{kl} 之间的非线性关系；参阅沈惠川《经典力学》第 1 章第 3 节). 对流体动力学来说，这种近似造成的误差往往是很严重的. “湍流问题”至今未获解决，很可能与流体动力学基本方程组不够精确有关. 早在 1879 年，J. C. Maxwell 就证明了，“在温度不均匀的甚稀薄静止气体中，还存在一些应力，它们在 Navier-Stokes 方程中尚未计入”.

(2) 在求解流体动力学“Navier-Stokes 方程”时，许多力学家往往采用所谓“量纲分析”的方法，以便略去“高阶小量”. 但是，在处理“湍流”这类非线性问题时，“量纲分析”方法是完全不对的.

(3) 黏性系数$(\lambda,\mu)=0$ 的流体动力学基本方程组被称为“Euler 方程”(连同“连续性方程”)：

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\rho}{\partial t}+\dfrac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_k)=0\\[2mm]\dfrac{\partial v_i}{\partial t}+v_k\dfrac{\partial v_i}{\partial x_k}=-\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial p}{\partial x_i}+F_i\end{cases}$$

“Euler 方程”有两类“首次积分”：

$$\begin{cases}\dfrac{v^2}{2}+h+V=\text{const} & \text{（沿流线的定常 Bernoulli 积分）}\\[2mm]\dfrac{\partial\varphi}{\partial t}+\dfrac{v^2}{2}+h+V=\varphi(t) & \text{（无旋流的 Cauchy 积分）}\end{cases}$$

式中 V 为单位质量的势能（即 $F_k=-\dfrac{\partial V}{\partial x_k}$），$h=\int\dfrac{\mathrm{d}p}{\rho}$ 为等熵流动中的“焓”（或 $\nabla h=\dfrac{\nabla p}{\rho}$），$\varphi$ 为“无旋流”的“势”（即 $v_k=\dfrac{\partial\varphi}{\partial x_k}$），而 $\varphi(t)$ 是任意函数.

物理学家 R. P. Feynman 称满足“Euler 方程”的“所谓流体”为“干水”. 由(5.159)式可知，黏性系数为零就相当于流体“微粒”的平均能量等于零，或者流体“微粒”的速度平方的平均值等于零. 这种“干水”的形象是不可思议的，因而，“干水”实际上不是真实的流体.

根据传说（有人认为传说者可能是 J. von Neumann、H. Lamb、A. Sommerfeld 或 T. von Karman 中的一个，但是这几位都去世得比较早），量子力学创始人之一 W. Heisenberg 临终前（若“传说者”是那几位之一的话，则不可能是“临终前”）在病榻上说过，他曾带着两个问题去见上帝：相对论和湍流. Heisenberg 说：“关于第一个问题，他叫我去问 Einstein. 关于第二个问题，他也说不清楚.”

5.7 流体动力学基本方程组在物理学其他学科中的应用

物理学中的许多分支学科都是“Euler 描述”的或“系综理论”的，这可以从 Landau 的 10 卷本《理论物理学教程》中有至少 7 卷涉及“Euler 描述”的或“系综理论”得到印证. 流体动力学的基本方程组是“Euler 描述”的或“系综理论”必然存在的形式，因而物理学中的许多分支学科都具有流体动力学基本方程组的类似结构，甚至广义相对论中“Einstein 场方程”也具有“相对论流体动力学”这样的结构.

由 Liouville 方程到 Boltzmann 方程（无论是传统的还是“系综”的），到流体动力学的基本方程组，再到物理学其他分支学科的基本方程组，说明物理学是一脉相承的、前后呼应的，同时说明了统计力学 Liouville 方程在“Euler 描述”的或“系综理论”中所具有的主导地位.

5.7.1 非平衡态热力学

1. 非平衡态热力学的守恒定律和运动方程

根据 I. Prigogine 及 S. R. de Groot 和 P. Mazur，非平衡态热力学的守恒定律和运动方程就是流体动力学的基本方程组

$$
\begin{cases}
\dfrac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} + \rho\dfrac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0 \\
\dfrac{\partial v_l}{\partial t} + v_k\dfrac{\partial v_l}{\partial x_k} = -\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial p}{\partial x_l} + \dfrac{\mu}{\rho}\dfrac{\partial^2 v_l}{\partial x_k\partial x_k} + \dfrac{\lambda+\mu}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial x_l}\left(\dfrac{\partial v_k}{\partial x_k}\right) + F_l \\
\rho c_V\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \lambda\left(\dfrac{\partial v_k}{\partial x_k}\right)^2 + \dfrac{\mu}{2}\left(\dfrac{\partial v_k}{\partial x_l} + \dfrac{\partial v_l}{\partial x_k}\right)^2 - \dfrac{\partial J_k^q}{\partial x_k}
\end{cases}
\tag{5.244}
$$

式中 v_k 为多组分系统的质心速度分量，ρ 是多组分系统的总密度

$$
\begin{cases}
\rho = \sum\limits_i \rho^{(i)} \\
v_k = \dfrac{\sum\limits_i \rho^{(i)} v_k^{(i)}}{\rho}
\end{cases}
\tag{5.245}
$$

从这一意义上来说，"Euler 描述"的流体动力学就是"系综理论"的非平衡态热力学；而"系综理论"与"Euler 描述"是等价的．"Euler 描述"是流体动力学中的说法，而"系综理论"是热力学统计力学中的说法，二者是一回事．

由于流体动力学的基本方程组中存在不同程度的近似，因而在非平衡态热力学的守恒定律和运动方程中也同样存在不同程度的近似．

在非平衡态热力学中(实际上在流体动力学中也同样)，如果 Fourier 定律成立：

$$
J_k^q = -\kappa\frac{\partial T}{\partial x_k} \tag{5.246}
$$

式中 κ 为"导热系数"．则方程组(5.244)式中的能量方程在 $v_k = 0$ 的情况下变成"Fourier 热传导方程"

$$
\rho c_V\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa\nabla^2 T \tag{5.247}
$$

同样，对于质量扩散问题，也有类似的 Fick 定律成立

$$
N_k = -D\frac{\partial n}{\partial x_k} \tag{5.248}
$$

式中 D 为"扩散系数"，而且 $D = \dfrac{\mu}{\rho}$．将(5.248)式代入"粒子数守恒方程"

$$
\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla\cdot\boldsymbol{N} = 0 \tag{5.249}
$$

即得"气体扩散方程"：

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n \tag{5.250}$$

吴大猷先生认为(《Kinetic Equations of Gases and Plasmas》, Addison-Wesley Publishing Company, 1966)"Fick 气体扩散方程"、"Navier-Stokes 方程"和"Fourier 热传导方程"这 3 个方程是描述"不可逆过程"的最典型的方程:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n}{\partial t} = \nu \nabla^2 n \\ \dfrac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + (\boldsymbol{v} \cdot \nabla) \boldsymbol{v} = \boldsymbol{F} - \dfrac{\nabla p}{\rho} + \nu \nabla^2 \boldsymbol{v} \\ \rho c_V \dfrac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T \end{cases} \tag{5.251}$$

2. 非平衡态热力学中的熵定律和熵平衡:热力学第二定律的局部表示式

在非平衡态热力学中,熵的改变由外界供给系统的熵 $d_e S$ 和系统内部的熵增加 $d_i S$ 两部分组成,即

$$dS = d_e S + d_i S \tag{5.252}$$

其中外界供给系统的熵 $d_e S$ 有 3 种可能:

$$d_e S \begin{cases} > 0 \\ = 0 \quad (\text{绝热孤立系统}) \\ < 0 \end{cases} \tag{5.253}$$

而系统内部的熵增加 $d_i S$ 只有一种可能:

$$d_i S \geqslant 0 \tag{5.254}$$

因此,① 对于绝热孤立系统,

$$dS \geqslant 0 \quad (\text{绝热孤立系统}) \tag{5.255}$$

② 对于"闭系",由 Carnot-Clausius 定理

$$d_e S = \frac{đQ}{T} \tag{5.256}$$

有

$$dS \geqslant \frac{đQ}{T} \quad (\text{闭系}) \tag{5.257}$$

③ 对于"开系",Carnot-Clausius 定理不适用,但(5.252)式和(5.254)式仍然正确.

在热力学定律对局部系统也成立的前提条件下(这与流体动力学成立的前提条件是一致的),设单位质量的熵为 s,单位时间内流过单位面积的总熵流为 J_k^s,单位时间内在单位容积中的熵增为 σ,则有

$$\begin{cases} S = \int_V \rho s \mathrm{d}V \\ \dfrac{\mathrm{d}_e S}{\mathrm{d}t} = -\oiint_A \widetilde{J}_k^s \mathrm{d}A_k \\ \dfrac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} = \int_V \sigma \mathrm{d}V \end{cases} \tag{5.258}$$

根据(5.252)式和 Gauss 定理，有

$$\int_V \left[\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \frac{\partial \widetilde{J}_k^s}{\partial x_k} - \sigma\right]\mathrm{d}V = 0 \tag{5.259}$$

因为(5.252)式和(5.254)式对任意体积都成立，所以由(5.259)式得到

$$\begin{cases} \dfrac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \dfrac{\partial \widetilde{J}_k^s}{\partial x_k} = \sigma \\ \sigma \geqslant 0 \end{cases} \tag{5.260}$$

引入熵通量 J_k^s，使

$$J_k^s = \widetilde{J}_k^s - \rho s v_k \tag{5.261}$$

则(5.260)式成为

$$\begin{cases} \rho \dfrac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} + \dfrac{\partial J_k^s}{\partial x_k} = \sigma \\ \sigma \geqslant 0 \end{cases} \tag{5.262}$$

上述(5.262)式就是热力学第二定律的局部表示式.

5.7.2 经典电动力学

利用单位质量的 Lorentz 力的表达式：

$$\boldsymbol{f} = \rho \boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\boldsymbol{j} \times \boldsymbol{B} \tag{5.263}$$

和恒等式

$$\begin{cases} (\partial_k D_k)E_i + e_{ijk}(e_{jlm}\partial_l E_m)D_k = \partial_k(E_k D_i) - \dfrac{1}{2}\partial_i(E_k D_k) \\ (\partial_k B_k)H_i + e_{ijk}(e_{jlm}\partial_l H_m)B_k = \partial_k(H_k B_i) - \dfrac{1}{2}\partial_i(H_k B_k) \end{cases} \tag{5.264}$$

并记：

(1) 能量密度为

$$u = \frac{1}{8\pi}(E_k D_k + H_k B_k) \tag{5.265}$$

(2) 动量密度(或“能流密度”，“Poynting 矢量”)为

$$S_i = \frac{c}{4\pi} e_{ikl} E_k H_l \tag{5.266}$$

(3) 动量流密度(或“Maxwell 电磁应力张量”)为

$$T_{ij} = -\frac{1}{2}(E_kD_k + H_kB_k)\delta_{ij} + (E_iD_j + H_iB_j) \tag{5.267}$$

可导出经典电动力学的“流体力学形式”基本微分方程如下：

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} + \partial_k S_k = -j_k E_k \\ \dfrac{\varepsilon\mu}{c^2}\dfrac{\partial S_i}{\partial t} - \dfrac{1}{4\pi}\partial_k T_{ik} = -f_i \end{cases} \tag{5.268}$$

式中 $\boldsymbol{E}$ 为电场，$\boldsymbol{B}$ 为磁感，ρ 为电荷密度，$\boldsymbol{j}$ 为电流密度，$\boldsymbol{D}=\varepsilon\boldsymbol{E}$ 为电感，$\boldsymbol{H}=\dfrac{\boldsymbol{B}}{\mu}$ 为磁场，ε 为介电常数，μ 为导磁系数.

经典电动力学的“流体动力学形式”基本微分方程可用于讨论“磁流体力学”等与电磁场有关的交叉学科问题.另外，由经典电动力学的“流体力学形式”基本微分方程，可以研究电磁场的守恒定律.

也有人反过来将流体动力学的 Euler 运动方程化为经典电动力学 Maxwell 方程组的形式.例如，H. Mamanis 在 1998 年(Physics of Fluid. 1998，10(6)：1428～1437)就曾得到如下类似于 Maxwell 的方程组：

$$\begin{cases} \nabla\cdot \boldsymbol{F} = n \\ \nabla\times \boldsymbol{F} = -\dfrac{\partial \boldsymbol{\Omega}}{\partial t} \\ \nabla\cdot \boldsymbol{\Omega} = 0 \\ v^2\, \nabla\times \boldsymbol{\Omega} = \dfrac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial t} + \boldsymbol{j} \end{cases} \tag{5.269}$$

式中

$$\begin{cases} \boldsymbol{F} = -\dfrac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} - \nabla\varphi \\ \boldsymbol{\Omega} = \nabla\times \boldsymbol{v} \\ \varphi = \dfrac{v^2}{2} + \dfrac{\rho}{p} \\ n = -\nabla^2\varphi \\ \boldsymbol{j} = \nabla\times[(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\Omega})\boldsymbol{v}] - \boldsymbol{v}(\nabla^2\varphi) + 2(\boldsymbol{F}\cdot\nabla)\boldsymbol{v} + \boldsymbol{\Omega}\times\nabla(\varphi + v^2) \end{cases} \tag{5.270}$$

当然，这种变换只是形式上的，没有实质上的意义，而且也不够漂亮.但必须注意的是，满足相对论协变关系的经典电动力学 Maxwell 方程组，与流体动力学尤其是“非相对论流体动力学”的 Euler 运动方程有本质的不同.例如，经典电动力学中的“光速”与流体动力学中的“声速”就是两个完全不同的概念.

5.7.3 磁流体力学(MHD)或电磁流体力学(EMHD)

“等离子体”理论中的“Vlasov 方程”是 A. A. Vlasov 于 1938 年提出来的.在 20

世纪 70 年代之前，尚没有关于"Vlasov 方程精确解"的任何一例.(吴大猷先生在 1979 年时说:"此乃一非线性积分-微分方程式，未知有准确之解法.")

1946 年，L. D. Landau 在没有"Vlasov 方程"精确解的前提下，曾经研究过当"等离子体"粒子数密度趋于均匀分布的问题，并引入"Landau 阻尼"的概念. 如果能够得到"Vlasov 方程"的精确解，则对"Landau 阻尼"就会有更深入的理解.

"Vlasov 方程"是 Boltzmann 方程在无"碰撞项"时的特例，又可视为 Loiuville 方程当 Hamiltonian 为带电粒子总能量时的特例. 因而，"Vlasov 方程精确解"不仅可以作为求解 Boltzmann 方程的初级近似，而且可以当作 Loiuville 方程的精确解之一.

吴大猷先生说，"Vlasov 方程"与其他气体运动论诸方程之间的最大区别，就在于在"等离子体"中，相互作用是长程的 Coulomb 力，而不是短程的 van der Waals 力.

关于通常气体中与"等离子体"中的几个特征尺度总结在以下表 5.1 中.

表 5.1　通常气体中与"等离子体"中的几个特征尺度

	通常气体	等离子体
分子"直径"a	近似于两分子最近距离或相互作用势能 U 中取最强排斥力时的最近距离 r_0: $a \sim r_0 \sim 3\times10^{-8}$ cm	
Landau 长度 a_L		两带电荷为 e 的离子在热运动时最近距离 a_L: $a_L \sim 1.4\times10^{-7}$ cm
分子间平均距离 d	若分子数密度为 n，则(室温和大气压力下) $d=\frac{1}{\sqrt[3]{n}} \sim 3\times10^{-7}$ cm	若分子数密度为 $n=(10^8,10^{10},10^{12},10^{14})$ cm^3 则 $d=\frac{1}{\sqrt[3]{n}}$ $=(2.5\times10^{-3},5\times10^{-4},10^{-4},2\times10^{-5})$ cm
Dwbye-Hückel 长度 r_D		若分子数密度为 $n=(10^8,10^{10},10^{12},10^{14})$ cm^3 则 $r_D=\left(\frac{k_B T}{4\pi ne^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ $=(10^{-1},10^{-2},10^{-3},10^{-4})$ cm
平均自由程 λ	$\lambda \sim \frac{1}{nr_0^2}=4\times10^{-5}$ cm	$\lambda=\frac{1}{na_L^2\ln\left(\frac{r_D}{a_L}\right)}$
特征尺度大小比较	$a \sim r_0 \ll d \ll \lambda$	$a_L \ll d \ll r_D \ll \lambda$

一方面,由于"等离子体"在物理形态上同流体在某些方面有些相似,因而可将"Vlasov 方程"化为等熵流体动力学(HD)表象;另一方面,在低频条件下,磁流体力学(MHD)基本方程组的解等效于非相对论的"Vlasov 方程"的解.在高频条件下,电磁流体力学(EMHD)基本方程组的解等效于相对论的"Vlasov 方程"的解,而等熵 MHD 方程或等熵 EMHD 方程也有其适当的 HD 表象.因而,(非相对论的或相对论的)"Vlasov 方程",等熵 MHD 方程或等熵 EMHD 方程,同(非相对论的或相对论的)等熵 HD 方程是互通的.为了求解"Vlasov 方程"和等熵 MHD 方程或等熵 EMHD 方程,可以首先求解等熵 HD 方程,然后再由等熵 HD 方程的精确解来构造"Vlasov 方程"和等熵 MHD 方程或等熵 EMHD 方程的精确解.

1. 等熵 MHD 方程组的 HD 表象

(1+3)维 HD 方程组可以被写成 4 维张量的形式:

$$\partial_\beta T_{\alpha\beta} = 0 \quad (\alpha,\beta = 1,2,3,4) \tag{5.271}$$

式中

$$\begin{cases} T_{\alpha\beta} = \rho v_\alpha v_\beta + p\delta'_{\alpha\beta} \\ \delta'_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha 4}\delta_{4\beta} \end{cases} \tag{5.272}$$

$\delta_{\alpha\beta}$为 4 维 Krönecker 符号,ρ 为流体密度,p 为流体压强,$v_\alpha(\alpha=1,2,3,4)$为 4 维流速,在非相对论条件下取 $v_4 = \dfrac{\mathrm{d}x_4}{\mathrm{d}t} = 1, x_\alpha = (x_k, t)(k = 1,2,3; \alpha = 1,2,3,4)$, $\mathrm{ding}\,\eta_{\alpha\beta} = (+,+,+,+)$.

低频条件下的非相对论"Vlasov 方程"的解,等效于(1+3)维等熵 MHD 方程组的解.(1+3)维等熵 MHD 方程组为

$$\begin{cases} \partial_k H_k = 0 \\ \partial_t \rho + \partial_k(\rho v_k) = 0 \\ (\partial_t + v_k\partial_k)H_i = (H_k\partial_k)v_i - H_i(\partial_k v_k) \\ (\partial_t + v_k\partial_k)v_i = \dfrac{1}{4\pi\rho}(H_k\partial_k)H_i - \dfrac{1}{\rho}\partial_i\left(p + \dfrac{H^2}{8\pi}\right) \end{cases} \tag{5.273}$$

方程组(5.273)式也可以被写成 4 维张量的形式:

$$\begin{cases} \partial_\beta T^*_{\alpha\beta} = 0 \\ \partial_\beta \pi_{\alpha\beta} = 0 \end{cases} \quad (\alpha,\beta = 1,2,3,4) \tag{5.274}$$

式中

$$\begin{cases} T^*_{\alpha\beta} = \rho v_\alpha v_\beta + p\delta'_{\alpha\beta} - \dfrac{1}{4\pi}\left(H_\alpha H_\beta - \dfrac{1}{2}H^2\delta'_{\alpha\beta}\right) \\ \pi_{\alpha\beta} = H_\alpha v_\beta - H_\beta v_\alpha \\ H_4 = 0 \end{cases} \tag{5.275}$$

ρ 为磁流体密度,p 为磁流体压强(当外力有势时可将势能加入这一项),$H_\alpha(\alpha=1,$

2,3,4)为 4 维磁场强度.

由于 $T^*_{\alpha\beta}$是对称张量,故(5.275)式的第一式可以被改写为

$$T^*_{\alpha\beta} = \rho\left(\sigma_1 v_\alpha + \mathrm{i}\sigma_2 \frac{H_\alpha}{\sqrt{4\pi\rho}}\right)\left(\sigma_1 v_\beta + \mathrm{i}\sigma_2 \frac{H_\beta}{\sqrt{4\pi\rho}}\right) + \left(p + \frac{H^2}{8\pi}\right)\delta'_{\alpha\beta} \tag{5.276}$$

式中 $\sigma_k(k=1,2)$为 Pauli 矩阵,服从

$$\sigma_k\sigma_l + \sigma_l\sigma_k = 2\delta_{kl} \tag{5.277}$$

令

$$\begin{cases} v^*_\alpha = \sigma_1 v_\alpha + \mathrm{i}\sigma_2 \dfrac{H_\alpha}{\sqrt{4\pi\rho}} \\ p^* = p + \dfrac{H^2}{8\pi} \end{cases} \tag{5.278}$$

并注意到:① 由 4 维能量-动量张量 $T_{\alpha\beta}$导出 HD 的 Euler 方程时,不涉及运动学关系 $v_k = \dfrac{\mathrm{d}x_k}{\mathrm{d}t}(k=1,2,3)$,即在动力学中速度 v_k 与坐标 x_k 之间是相互独立的;② $v^*_4 = \sigma_1 v_4 + \mathrm{i}\sigma_2 \dfrac{H_4}{\sqrt{4\pi\rho}} = \sigma_1 v_4 = \sigma_1$. 于是,可得到结论:等熵 MHD 方程组的 HD 表象是等熵 HD 方程组

$$\begin{cases} \partial_\beta T^*_{\alpha\beta} = 0 \\ \partial_\beta \pi_{\alpha\beta} = 0 \end{cases} \quad (\alpha,\beta = 1,2,3,4) \tag{5.279}$$

式中

$$\begin{cases} T^*_{\alpha\beta} = \rho v^*_\alpha v^*_\beta + p^*\delta'_{\alpha\beta} \\ \pi_{\alpha\beta} = H_\alpha v^*_\beta - H_\beta v^*_\alpha \end{cases} \tag{5.280}$$

而 v^*_α 和 p^* 的定义如(5.278)式所示. 而且,一旦 v^*_α 解出后,则关于磁场 H_k 的方程是线性的. 因而等熵 MHD 方程组的求解完全归结为等熵 HD 方程组的求解.

此外,由(5.278)式可得

$$\begin{cases} (v^*)^2 = v^*_k v^*_k = v^2 - \dfrac{H^2}{4\pi\rho} \\ h^* = \displaystyle\int \frac{\mathrm{d}p^*}{\rho} = h + \int \frac{H_k}{\sqrt{4\pi\rho}}\mathrm{d}\left(\frac{H_k}{\sqrt{4\pi\rho}}\right) = h + \frac{H^2}{8\pi\rho} \end{cases} \tag{5.281}$$

式中

$$h = \int \frac{\mathrm{d}p}{\rho} \tag{5.282}$$

是流体的“焓”.

2. 等熵 EMHD 方程组的 HD 表象

高频条件下不能忽略 Maxwell 位移电流,因而高频条件下“Vlasov 方程”的解,等效于(1+3)维等熵 EMHD 方程组的解.

等熵 EMHD 的 4 维能量-动量张量为

$$T^*_{\alpha\beta} = (p+e)u_\alpha u_\beta + p\delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{\mu_0}F_{\mu\lambda}F_{\nu\lambda}\left(\delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\nu} - \frac{1}{4}\delta_{\mu\nu}\delta_{\alpha\beta}\right) \tag{5.283}$$

式中 μ_0 为真空导磁率，$F_{\mu\nu}$ 为电磁场张量，p 为电磁流体的压强，e 为电磁流体的固有内能密度，$u_\alpha(\alpha=1,2,3,4)$为 4 维速度：

$$\begin{cases} u_\alpha u_\alpha = -1 \\ u_\alpha = \gamma\beta_\alpha \\ \beta_4 = \mathrm{i} \\ \beta_k c = v_k \\ \gamma = \dfrac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \end{cases} \quad (k=1,2,3;\alpha=1,2,3,4) \tag{5.284}$$

而 $\beta_k c(k=1,2,3)$为 3 维速度，$\beta^2=\beta_k\beta_k$. 在相对论条件下取 $x_\alpha=(x_k,\mathrm{i}ct)$，度规为 $\eta_{\alpha\beta}=(+1,+1,+1,-1)$. 注意，在讨论相对论问题的时候，一般来说，应当将对时间 t 的导数换成对"原时"τ 的导数，此皆由于满足相对论的公式必须是"协变"(即"相对论不变")的所致. 相对论公式相对于"非相对论公式"的变形，就是由"将对时间 t 的导数换成对'原时'τ 的导数"引起的.

引入新的 p^*, e^* 和新的 4 维速度 u^*_α：

$$\begin{cases} p^* = p + \dfrac{1}{4\mu_0}F_{\alpha\beta}F_{\alpha\beta} \\ e^* = e - \dfrac{1}{4\mu_0}F_{\alpha\beta}F_{\alpha\beta} \\ u^*_\alpha = \mathrm{i}\gamma_1 u_\alpha + \gamma_2 u_\beta \dfrac{F_{\alpha\beta}}{\sqrt{\mu_0 w}} \end{cases} \tag{5.285}$$

式中 w 为不变量，而 $\gamma_\alpha(\alpha=1,2,3,4)$是"Dirac 矩阵"：

$$\begin{cases} w = p^* + e^* = p + e \\ \gamma_\alpha\gamma_\beta + \gamma_\beta\gamma_\alpha = 2\delta_{\alpha\beta} \end{cases} \tag{5.286}$$

于是，由于 $T^*_{\alpha\beta}$ 是对称张量，并根据与前面相同的考虑，又可得到结论：等熵 EMHD 方程组的 HD 表象是相对论的等熵 HD 方程组

$$\begin{cases} \partial_\beta T^*_{\alpha\beta} = 0 \\ T^*_{\alpha\beta} = (p^* + e^*)u^*_\alpha u^*_\beta + p^*\delta_{\alpha\beta} \end{cases} \tag{5.287}$$

而 p^*, e^* 和 u^*_α 的定义如(5.282)式所示，而且，一旦 u^*_α 解出后，则关于电场 E_k 和磁场 H_k 的方程是线性的. 因而等熵 EMHD 方程组的求解完全归结为相对论的等熵 HD 方程组的求解.

此外，由(5.284)式的推广

$$\begin{cases} u^*_\alpha = \gamma^*\beta^*_\alpha \\ \beta^*_4 = \mathrm{i} \end{cases} \tag{5.288}$$

可算得

$$\gamma^* = \sqrt{-\frac{u_\alpha^* u_\alpha^*}{1-\beta_k^*\beta_k^*}} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta_k^*\beta_k^*}}\sqrt{1+\frac{F_{\alpha\beta}F_{\alpha\beta}}{\mu_0 w}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{1-\beta_k^*\beta_k^*}}\sqrt{1+\frac{2}{\mu_0 w}(H^2-E^2)} \tag{5.289}$$

其中用到了 $F_{\alpha\beta}F_{\alpha\beta}=2(H^2-E^2)$.

3. 讨论

(1) 由此,又可以得到"等离子体"Vlasov 方程的 HD 表象.具体不再赘述,可参阅沈惠川"Vlasov 方程的精确解"(Acta Mathematica Scientia 数学物理学报,1996,16(1):40～47).

(2) 由于"等离子体"Vlasov 方程与等熵 MHD 方程组或等熵 EMHD 方程组是完全等价的,而等熵 MHD 方程组或等熵 EMHD 方程组又可以被化成 HD 方程组的形式,因而只要求得了 HD 方程组的精确解,就等于求得了"等离子体"Vlasov 方程的精确解.

(3) 另外,由于"Vlasov 方程"是 Boltzmann 方程在无"碰撞项"时的特例,又可视为 Loiuville 方程当 Hamiltonian 为带电粒子总能量时的特例.因而由 HD 方程组的精确解又可以构造 Loiuville 方程的"特解"或 Boltzmann 方程的一级"近似解".

(4) 有些物理学家不熟悉或不喜欢解算 HD 方程组,从以上分析可看出,对作为等熵 MHD 方程组(或等熵 EMHD 方程组)与"Vlasov 方程"之间的桥梁或中介这种功能来说,HD 方程组是可以被省略的;但作为求解等熵 MHD 方程组(或等熵 EMHD 方程组)和"Vlasov 方程"的辅助手段来说,求解 HD 方程组又是必不可少的.

(5) 利用变换(5.278)式或(5.285)式,并令其中的流速和流体密度为零,即可得到电磁场变量(如电场强度、磁感强度等)与流体动力学变量之间的关系,从而可以反过来将流体动力学的 Euler 运动方程化为经典电动力学 Maxwell 方程组的形式.用这种方法得到的二者之间的变换,要比 H. Mamanis 在 1998 年得到的变换(5.269)式和(5.270)式来得严格和漂亮.

5.7.4 量子力学

量子力学 Schrödinger 方程是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x_k)\right]\psi \tag{5.290}$$

其解为

$$\psi = R\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S\right) \tag{5.291}$$

式中 $R=R(x_k,t)$，$\hbar$为单位作用量；则将(5.291)式代入方程(5.290)式后，分开其虚部和实部得到下面两个方程

$$\begin{cases}\dfrac{\partial R}{\partial t}+\dfrac{1}{2m}R\,\nabla^2 S+\dfrac{1}{m}\nabla R\cdot\nabla S=0\\[2mm] \dfrac{\partial S}{\partial t}+\dfrac{1}{2m}(\nabla S)^2-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\nabla^2 R}{R}=0\end{cases}\tag{5.292}$$

在(5.292)式的第一个方程中设

$$\begin{cases}R^2=\rho\\[1mm] \dfrac{\nabla S}{m}=\boldsymbol{v}\end{cases}\tag{5.293}$$

则第一个方程成为

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_k)=0\tag{5.294}$$

其中(5.293)式中的第二式正是“de Broglie 向导公式”，而(5.294)式正是流体动力学的连续性方程.

将“de Broglie 向导公式”$\boldsymbol{v}=\dfrac{\nabla S}{m}$代入(5.292)式的第二个方程中，得到

$$m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t}=m\left[\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}\right]=-\nabla(V+Q)\tag{5.295}$$

式中

$$Q=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2 R}{R}\tag{5.296}$$

就是由 L. de Broglie 于 1927 年首先发现、被 D. Böhm 于 1952 年重新得到的“量子势”(参阅第 1 章 1.5 节).

但是这种“量子势”诠释与流体动力学的连续性方程(5.294)式并不配套. 正确的诠释是将(5.295)式理解为流体动力学中的 Euler 方程：

$$\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}=-\nabla\left(\frac{V}{m}+h\right)\tag{5.297}$$

式中

$$h=-\frac{\hbar^2}{2m^2}\frac{\nabla^2 R}{R}\tag{5.298}$$

就是 E. Madelung 和高林武彦(T. Takabayasi)经常使用的“(等熵的)量子焓”.

E. Madelung 和高林武彦有时候将(5.295)式写成

$$\frac{\partial v_l}{\partial t}+\left(v_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right)v_l=-\frac{\partial}{\partial x_l}\left(\frac{V}{m}\right)+\frac{1}{\rho}\frac{\partial\sigma_{kl}}{\partial x_k}\tag{5.299}$$

式中

$$\sigma_{kl}=\frac{\hbar^2}{2m^2}R^2\frac{\partial^2\ln R}{\partial x_k\partial x_l}\tag{5.300}$$

是所谓的"量子应力".

当然,Euler 方程所描述的是"干水",并非真实的流体.

讨论:

(1) 如果 Hamilton-Jacobi 方程(即(5.292)式的第二个方程)被理解为流体动力学中的 Euler 方程的话,则量子力学的"系综诠释"是最合适不过的了.尽管写出来的 Hamilton-Jacobi 方程貌似单个粒子,但实际上只是"系综"中的一员,这种做法可以与统计力学中的雷同.量子力学本来就是统计性的理论.

(2) (5.296)式的存在,就是 Böhm"量子势诠释"的出发点.当然,(5.298)式或(5.300)的存在则是量子力学"系综诠释"的出发点.

关于量子力学的流体动力学表象,巴黎矿务学校的 D. Fargue 教授认为:首先,流体动力学表象中的"向导公式"与"de Broglie 向导公式"是有微妙差别的."de Broglie 向导公式"中的速度的的确确是粒子的速度,而流体动力学表象中的"向导公式"中的速度则是流线在空间各处的"当地速度".其次,在流体动力学表象中,"粒子不见了"(Fargue 认为,这其中还有许多问题可探讨)!第三,它未能涉及"量子应力"或"量子焓"在较深层次中的物理机理.最后,与 Böhm"量子势诠释"一样,在流体动力学表象中,"量子几率"的形式未变.

D. Fargue 教授的分析,再一次触及了什么是"Euler 描述"、什么是"系综理论"这一统计力学赖以建立的关键(核心)问题!再一次触及了量子力学到底应该是"Copenhagen 诠释"还是"系综诠释"这一敏感(灵魂)问题!

习　题

【题 5.1】 已知:1 维"前瞻"Boltzmann-Gibbs 方程为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [\varepsilon, f] = -\frac{V_{(1)}}{h}\int f f^{(1)}\,\mathrm{d}p^{(1)}$$

求证:1 维"前瞻"Boltzmann-Gibbs 方程的精确解是

$$f(p,t) = A\,\mathrm{sech}^2\left(\omega t - \frac{AV_{(1)}}{4\pi\hbar\omega}p\right)$$

【题 5.2】 已知:1 维"后顾"Boltzmann-Gibbs 方程为

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} + [\varepsilon, \tilde{f}] = \frac{V_{(1)}}{h}\int \tilde{f}\tilde{f}^{(1)}\,\mathrm{d}\tilde{p}^{(1)}$$

求证:1 维"后顾"Boltzmann-Gibbs 方程的精确解是

$$\tilde{f} = f(\tilde{p},t) = B\,\mathrm{sech}^2\left(\omega t + \frac{BV_{(1)}}{4\pi\hbar\omega}\tilde{p}\right)$$

【题 5.3】 已知:3 维“前瞻”Boltzmann-Gibbs 方程为

$$\frac{\partial f}{\partial t}+[\varepsilon,f]=-\frac{\sqrt{2}V}{\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int ff^{(1)}\ \sqrt{\varepsilon^{(1)}}\mathrm{d}\varepsilon^{(1)}$$

求证:3 维“前瞻”Boltzmann-Gibbs 方程的精确解是

$$f=\frac{\omega}{2V}\sqrt{\frac{\pi}{\beta\varepsilon}}\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\operatorname{sech}^2(\omega t-\beta\varepsilon)$$

【题 5.4】 已知:3 维“后顾”Boltzmann-Gibbs 方程为

$$\frac{\partial\tilde{f}}{\partial t}+[\tilde{\varepsilon},\tilde{f}]=\frac{\sqrt{2}V}{\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int\tilde{f}\tilde{f}^{(1)}\ \sqrt{\tilde{\varepsilon}^{(1)}}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon}^{(1)}$$

求证:3 维“后顾”Boltzmann-Gibbs 方程的精确解是

$$\tilde{f}=\frac{\omega}{2V}\sqrt{\frac{\pi}{\beta\tilde{\varepsilon}}}\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}\operatorname{sech}^2(\omega t+\beta\tilde{\varepsilon})$$

【题 5.5】 已知:分布函数是严格的 Maxwell-Boltzmann 分布;

求证:其“Boltzmann”H 函数是极小值.

【题 5.6】 已知:两块无限大的金属板相距为 l,电位差为 V;金属板中间有厚度为 l 的气体层,具有 N 个带电为 e 的粒子;电流强度为 i_0.

求:气体分子的速度分布律.

答: $f=\frac{1}{b}\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\exp(-\beta eV)\cdot\exp\left\{-\frac{\beta m}{2}[(v_1-1)^2+v_2^2+v_3^2]\right\}$

式中

$$b=\int\exp(-\beta eV)\prod_{k=1}^{3}\mathrm{d}x_k$$

【题 5.7】 已知:金属中所有电子以相同的速率$\langle v\rangle$运动,并在每一时间间隔 τ 内各电子被各向同性地散射,散射后每个电子具有的能量正好等于发生散射处每个电子的内能 u;电子气体的密度为 ρ,电子距原点的距离(平均自由程)为 λ.

求:电子气体的热传导系数 κ.

答: $\kappa=\frac{1}{3}\rho\langle v\rangle\lambda c_V$

【题 5.8】 已知:在半导体中,电子的能量为 $\varepsilon=\frac{1}{2m}p^2$,式中 m 为电子的有效质量.电子的电荷为 e,系统外有一恒定、均匀的弱电场 E,电子数密度为 $n=\frac{N}{V}$,弛豫时间为 τ.

求:(1) 电导率 σ 的计算公式;

(2) 当弛豫时间为 $\tau(v)=\frac{A}{v}$(式中 A 是常数)时的电导率 σ.

答:(1)

$$\sigma=\frac{e^2}{3k_\mathrm{B}T}\int\tau v^2 f^{\mathrm{eq}}\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\mathrm{d}v_3$$

(2)

$$\sigma = \frac{4}{3}\frac{nAe^2}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$$

【题 5.9】 已知:金属电子服从 Fermi 分布;电子的有效质量为 m,电子的电荷为 e,电子数密度为 $n=\dfrac{N}{V}$;弛豫时间为 τ_F.

求:电导率 σ.

答:$\sigma = \dfrac{ne^2\tau_F}{m}$

【题 5.10】 已知:$\boldsymbol{v}\cdot\nabla(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v}^0)=0$,式中 $\boldsymbol{v}$ 是独立于 $\boldsymbol{r}$ 的动力学变量;

求证:(1) 有方程组

$$\begin{cases}\nabla\cdot\boldsymbol{v}^0 = 0\\ \dfrac{\partial v_2^0}{\partial x_3}+\dfrac{\partial v_3^0}{\partial x_2}=\dfrac{\partial v_3^0}{\partial x_1}+\dfrac{\partial v_1^0}{\partial x_3}=\dfrac{\partial v_1^0}{\partial x_2}+\dfrac{\partial v_2^0}{\partial x_1}=0\end{cases}$$

即

$$\left(\frac{\partial v_k^0}{\partial x_l}+\frac{\partial v_l^0}{\partial x_k}\right)=0$$

(2) 上述方程组的解是

$$\boldsymbol{v}^0 = \boldsymbol{a}+\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{r}$$

式中 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{\omega}$ 均为常矢量.

【题 5.11】 已知:环形截面管道的内外半径分别为 a 和 b,管道的长度为 l;压强 p 为常数.

求:管道内的流动(流速 $\boldsymbol{v}$ 和流量 Q).

答:

$$v = \frac{\Delta p}{4\mu l}\left[b^2 - r^2 + \frac{b^2-a^2}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)}\ln\left(\frac{r}{b}\right)\right]$$

$$Q = 2\pi\rho\int_a^b rv\,\mathrm{d}r = \frac{\pi\Delta p}{8\mu l}\left[b^4 - a^4 - \frac{(b^2-a^2)^2}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)}\right]$$

【题 5.12】 已知:椭圆截面管道的长半轴为 a,短半轴为 b,管道的长度为 l;压强 p 为常数(以管道方向为 x_1 轴建立坐标系,设压强梯度为 $-\dfrac{\Delta p}{l}$).

求:管道内的流动(流速 $\boldsymbol{v}$ 和流量 Q).

答:

$$v = \frac{\Delta p}{2\mu l}\frac{(ab)^2}{a^2+b^2}\left(1-\frac{x_2^2}{a^2}-\frac{x_3^2}{b^2}\right)$$

$$Q = \frac{\pi\Delta p}{4\mu l}\frac{(ab)^3}{a^2+b^2}$$

【题 5.13】 已知:半径为 a 的柱面以速度 $\boldsymbol{u}$ 在半径为 b 的同轴柱面内运动.

求:两柱面之间流体的流动(流速 v).

答:

$$v = u \frac{\ln\left(\frac{r}{b}\right)}{\ln\left(\frac{a}{b}\right)}$$

每个柱面单位长度上的摩擦力都是 $2\pi\mu \dfrac{u}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)}$.

【题 5.14】 已知:半径均为 a 的平面圆盘相距为 l;两圆盘之间充满流体,并且两圆盘之间以等速 u 排开流体而靠近;径向外界压强为 p_0.

求:两圆盘运动所受到的阻力 F.

答: $p = p_0 + \dfrac{3\mu u}{l^3}(a^2 - r^2)$

运动圆盘所受到的总阻力是 $F = 3\pi\mu u \dfrac{a^4}{2l^3}$.

【题 5.15】 已知:磁场 $\boldsymbol{H}$,磁流体的质量密度 ρ;流线的线元为 δl;电导率为 σ.

求证:当 $\sigma\to\infty$时,有磁流体的“冻结效应”$\dfrac{\boldsymbol{H}}{\rho}\propto\delta \boldsymbol{l}$.



第6章　非平衡态统计力学的随机理论：Brown运动

不可逆过程的研究依照三个相互联系的层次进行.我们可以从宏观物理,特别是热力学和分支理论的观点来探讨它们.我们也可以从涨落理论的观点来研究它们,这种观点在可能会有新的结构出现的情况下显然是重要的.但是对我来说,最有挑战性的问题可能是第三方面,它与在经典或量子物理的一般定律中嵌入不可逆性有关.这方面的探索研究是非平衡态统计力学的基本核心.

——I. Prigogine:《非平衡态统计力学》

目前对非平衡态所取得的进展是发现过去的趋向平衡的理论不正确,纠正了一些错误,但问题并没有很好地得到解决.

——李政道:《统计力学》

由于非平衡态统计力学问题的高度非线性和高度复杂性,在"动理学理论"中通过Boltzmann方程(或进一步通过Navier-Stokes方程)实际上已无法得到精确的分布函数,因而采取的真实基本策略是逐级引入各种符合物理问题需要的假设和近似.此外,在"动理学理论"中尽管由Boltzmann方程所得到的分布函数具有"几率"的特征,但计算方法本身仍然具有强烈的为经典力学所规定的确定性方法特征,严格说来它并非是彻底的"几率性"理论.更有甚者,"传统Boltzmann方程"只是"Euler描述"的统计力学与"Lagrange描述"的气体运动论之间的"杂交"品种,没有任何"严格性"可言.物理学家(或许首先是数学家)认为,既然统计力学打一开始就采取分布函数的概念而没有想获得绝对确定性结论的念头,何不干脆从一开始就将系统中发生的事件当作"随机事件"来处理?何不干脆从一开始就将发生的过程当作"随机过程"?这样做岂不更省事、在数学上更严格?于是便出现了非平衡态统计力学的"随机理论".

妙的是,由非平衡态统计力学的"随机理论"得到的物理学结果竟然与由非平衡态统计力学的"动理学理论"得到的物理学结果完全相同!(当然其"诠释"完全不同!)

非平衡态统计力学的随机理论,实际上也是"统计学"与"经典力学"或"量子力学"(实际上是"非相对论"的"经典力学"或"非相对论"的"量子力学")的完美结合.

光凭“统计学”或“随机理论”的统计学一家，是不可能得到“非平衡态统计力学”的.问题是：“经典力学”或“量子力学”在什么时候进入“统计学”才算合适？在“非平衡态统计力学的动理学理论”中，“经典力学”或“量子力学”在很早(引入“相空间”时或至迟在引入 Hamiltonian 时)就已进入“统计学”中了.但是在“非平衡态统计力学的随机理论”中，首先关心的是“随机理论”的统计学的自我完善，然后再在讨论具体问题时引入“经典力学”或“量子力学”，其中最典型的具体物理问题就是 Brown 运动.

众所周知，直接证明分子原子存在的实验是 Brown 运动实验.R. Brown(1773～1858)是 19 世纪初叶的一位植物学家.他于 1827 年在显微镜下观察到液体中悬浮的小质点(花粉)，有不规则的运动.这些运动完全是无规的，故而不可能是由流体的对流造成的.Brown 发现这些质点的速度，随液体的黏性减小而增大.同时，质点的体积越小则其速度也越大.Brown 认为，这一现象，是由于质点受到液体分子各向异性的碰撞而产生的.他自述道：“当我检查浸泡在水中的粒子的形态时，我发现其中许多粒子在明显地运动，这些运动使我满意地确信……它们既不是由液体流动引起的，也不是由液体的逐渐蒸发引起的，而是起因于粒子本身所引起的.”

Brown 对“Brown 运动”的解释，得到 1905 年 Einstein 的理论以及 1908 年 P. Langevin(1872～1946)的理论和 1908 年 J. B. Perrin(1870～1942)实验的支持.Perrin 由此计算出水分子的大小和 Avogadro 常数的准确值.在 Einstein 的理论发表后不久的 1906 年，又有更为数学化 M. Smoluchowski 的理论发表.于是，有关“Brown 运动”的解释，常被称为 Einstein-Smoluchowski 理论(简称为 Smoluchowski 理论).

A. N. Kolmogoroff(或 A. N. Kolmogorov, 1903～1987)由“Smoluchowski 方程”出发，以“Brown 运动”中的悬浮粒子为研究对象，导出了著名的“Fokker-Planck 方程”，从而将“Fokker-Planck 方程”的建立奠定在“随机过程理论”的牢固数学基础之上.“Fokker-Planck 方程”的导出还可以以“非平衡态统计力学动理学理论”中的 Boltzmann 方程出发点.这除了说明这二者是相通的之外，还说明了“非平衡态统计力学动理学理论”与“非平衡态统计力学随机理论”之间其实也是相通的.“Fokker-Planck 方程”不仅是非平衡态统计力学“随机理论”中的最主要和最主干的基本方程(其地位相当于 Boltzmann 方程在非平衡态统计力学“动理学理论”中的地位)，而且与描述“Brown 运动”的“Langevin 方程”完全一致.

“Langevin 方程”是一个比较简易的力学方程，求解起来很方便，这就为求解“Fokker-Planck 方程”提供了参照.另外，由于“Langevin 方程”与量子力学 Schrödinger 方程在结构上很相似，因而 E. Nelson 和 L. de la Pena-Auerhach 将二者合二为一，提出了一个所谓“Nelson-de la Pena-Auerhach 方程”，其中的“Einstein 过程”就类似于“Langevin 方程”，而“de Broglie 过程”则是量子力学 Schrödinger 方程.“Nelson-de la Pena-Auerhach 方程”的出现，标志着“量子力学随机诠释”或“随

机力学”的建立.

实际上，R. P. Feynman 的量子力学“路径积分表象”也正是利用了“Langevin 方程与量子力学 Schrödinger 方程在结构上很相似”这一点.

当然，由于“Fokker-Planck 方程”与“Langevin 方程”之间是相通的，因而“Fokker-Planck 方程”与量子力学 Schrödinger 方程之间也是相通的.（同时说明了“Fokker-Planck 方程”，“Langevin 方程”，“Boltzmann 方程”与量子力学 Schrödinger 方程一样，都是“非相对论”的.）于是，在“量子力学随机诠释”或“随机力学”中，基本方程不再是 Schrödinger 方程而成了“Fokker-Planck 方程”. 令人瞩目的事不是 Schrödinger 方程与“Fokker-Planck 方程”之间的数学变换，而是 Schrödinger 方程和“Fokker-Planck 方程”对同一物理学事件的不同“诠释”. 这才是“量子力学随机诠释”或“随机力学”的精髓所在！

撇开量子力学的“诠释”不谈，仅“量子力学 Schrödinger 方程与 Fokker-Planck 方程是相通的”，“量子力学 Schrödinger 方程与‘Brown 运动’Langevin 方程是同一个‘随机力学’的两个方面”这两点而言，就已经为求解“Fokker-Planck 方程”和求解“Langevin 方程”提供了崭新的数学方法.

6.1　Fokker-Planck 方程

有关 Fokker-Planck 方程的讨论，最出色的书是 H. Risken 所著《The Fokker-Planck Equation: Methods of Solution and Applications》(Springer-Verlag，1984；书前有 H. Haken 所写的“序”). 黄祖洽和丁鄂江的《输运理论》(科学出版社，1987，2008)也是一本不错的参考书.

6.1.1　Fokker-Planck 方程的导出

1. Kolmogoroff 的推导

(1) 一般性说明

按照 A. N. Kolmogoroff 的原始定义，某悬浮粒子于初始时刻 t_0、初始位置 x_0 转变至 t 时刻、位置在 $x \to x+\mathrm{d}x$ 区间的几率应记为 $W(x,t\,|\,x_0,t_0)\mathrm{d}x$（按概率论，应该记为 $W_2(x,t\,|\,x_0,t_0)$，下标 2 表示有 $(x,t\,|\,x_0,t_0)$ 两种状态. 为简化书写计，这里略去下标 2）；或者，此悬浮粒子于初始时刻 t_0、初始位置 x_0、初始速度 u_0 转变至 t 时刻、位置在 $x \to x+\mathrm{d}x$ 区间、速度在 $u \to u+\mathrm{d}u$ 区间的几率应记为 $W(x,u,t\,|\,x_0,u_0,t_0)\mathrm{d}x\mathrm{d}u$. 在后一个定义中，考虑了速度的因素. 有时候，若仅仅须要考虑速度的因素，则可将位置的因素略去. 由 Kolmogoroff 的第一种定义，可得

Smoluchowski 方程(M. V. Smoluchowski)

$$W(x,t|x_0,t_0)=\int_{-\infty}^{+\infty}W(x,t|x_1,t_1)W(x_1,t_1|x_0,t_0)\mathrm{d}x_1 \tag{6.1}$$

满足方程(6.1)式的几率过程被称为“Markoff 过程”或“Markoff 链”(A. A. Markoff 或 A. A. Markov,1856～1922).

“Markoff 过程”的特点是:所研究的系统在 t 时刻的几率只与系统在前一时刻的情况有关,而与系统的历史无关.在(6.1)式中,“Markoff 过程”的这一特点表现在:$W(x,t|x_1,t_1)$ 只与 (x_1,t_1) 有关,而与 (x_0,t_0) 无关. Brown 运动属于“Markoff 过程”.

Kolmogoroff 指出,当下列条件满足时:

$$\begin{cases} W(x,t|x_0,t_0)\geqslant 0 \\ \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}W(x,t|x_0,t_0)\mathrm{d}x=1 \\ \displaystyle\lim_{t\to t_0}\int_{|x_1-x|\geqslant\delta}W(x,t|x_0,t_0)\mathrm{d}x=0,(\delta\text{ 是任意正数}) \end{cases} \tag{6.2}$$

$$\begin{cases} \displaystyle\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\int_{|x_1-x|<\delta}(x_1-x)W(x_1,t+\delta t|x,t)\mathrm{d}x_1=a(x,t) \\ \displaystyle\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\int_{|x_1-x|<\delta}(x_1-x)^2W(x_1,t+\delta t|x,t)\mathrm{d}x_1=b(x,t) \\ \displaystyle\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\int_{|x_1-x|<\delta}(x_1-x)^nW(x_1,t+\delta t|x,t)\mathrm{d}x_1=0,(n>2) \end{cases} \tag{6.3}$$

则以下 Fokker-Planck 方程成立:

$$\frac{\partial W}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(aW)-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}(bW)=0 \tag{6.4}$$

条件(6.2)式是肯定满足的;条件(6.3)式则要视具体问题而定,但是在 Brown 运动问题中它必定也是满足的.

注意:(6.4)式中的 W,按概率论应该写成 $W_1(x,t)$,下标 1 表示有 (x,t) 一种状态.而且根据定义,有

$$W_1(x,t)=\int W_2(x,t|x_1,t_1)\mathrm{d}x_1 \tag{6.5}$$

为简化书写计,这里略去下标 1.实际上,是 W_1 还是 W_2,从其表达式或所满足的方程就可以看出来而不会造成混淆.

若仅仅考虑速度的因素,而将位置的因素略去,则代替条件(6.3)式的是:

$$\begin{cases} \lim\limits_{\Delta t\to 0}\dfrac{1}{\Delta t}\displaystyle\int(u_1-u)W(u_1,t+\delta t\mid u,t)\mathrm{d}u_1=A(u,t) \\ \lim\limits_{\Delta t\to 0}\dfrac{1}{\Delta t}\displaystyle\int(u_1-u)^2W(u_1,t+\delta t\mid u,t)\mathrm{d}u_1=B(u,t) \end{cases} \tag{6.6}$$

于是所得的 Fokker-Planck 方程是

$$\frac{\partial W}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial u}(AW)-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial u^2}(BW)=0 \tag{6.7}$$

若再将条件(6.3)式和(6.6)式合在一起:

$$\begin{cases} \lim\limits_{\Delta t\to 0}\dfrac{1}{\Delta t}\displaystyle\iint(x_1-x)W(x_1,u_1,t+\delta t\mid x,u,t)\mathrm{d}x_1\mathrm{d}u_1=a(x,u,t) \\ \lim\limits_{\Delta t\to 0}\dfrac{1}{\Delta t}\displaystyle\iint(u_1-u)W(x_1,u_1,t+\delta t\mid x,u,t)\mathrm{d}x_1\mathrm{d}u_1=A(x,u,t) \\ \lim\limits_{\Delta t\to 0}\dfrac{1}{\Delta t}\displaystyle\iint(x_1-x)^2W(x_1,u_1,t+\delta t\mid x,u,t)\mathrm{d}x_1\mathrm{d}u_1=b(x,u,t) \\ \lim\limits_{\Delta t\to 0}\dfrac{1}{\Delta t}\displaystyle\iint(u_1-u)^2W(x_1,u_1,t+\delta t\mid x,u,t)\mathrm{d}x_1\mathrm{d}u_1=B(x,u,t) \\ \lim\limits_{\Delta t\to 0}\dfrac{1}{\Delta t}\displaystyle\iint(x_1-x)(u_1-u)W(x_1,u_1,t+\delta t\mid x,u,t)\mathrm{d}x_1\mathrm{d}u_1=c(x,u,t) \end{cases} \tag{6.8}$$

则所得到的较一般的 Fokker-Planck 方程是

$$\frac{\partial W}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(aW)+\frac{\partial}{\partial u}(AW)-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}(bW)-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial u^2}(BW)-\frac{\partial^2}{\partial x\partial u}(cW)=0 \tag{6.9}$$

(2) Kolmogoroff 的推导

方程(6.4)式、(6.7)式或(6.9)式的推导是简单的,但是其视觉效果对习惯于求解通常数理方程的物理学家来说似乎不佳.

Kolmogoroff 设 $\Phi(x)$是一个正的、有二阶连续导数的函数,而且当 $x\to\pm\infty$时 $\Phi(x)\to 0$ 并很快使所有被讨论的积分都收敛,同时当 $x\to\pm\infty$时 $\Phi(x)$的一阶导数 $\Phi'(x)\to 0$.

略去积分上下限$\pm\infty$的书写,首先,考虑

$$\int\frac{\partial W(x,t\mid x_0,t_0)}{\partial t}\Phi(x)\mathrm{d}x$$
$$=\lim_{\Delta t\to\infty}\frac{1}{\Delta t}\int\Phi(x)[W(x,t+\Delta t\mid x_0,t_0)-W(x,t\mid x_0,t_0)]\mathrm{d}x \tag{6.10}$$

其次,由于(6.1)式有

$$W(x,t+\Delta t\mid x_0,t_0)=\int W(x,t+\Delta t\mid x_1,t)W(x_1,t\mid x_0,t_0)\mathrm{d}x_1 \tag{6.11}$$

故将(6.11)式代入(6.10)式后有

$$\int \frac{\partial W(x,t\,|\,x_0,t_0)}{\partial t}\Phi(x)\mathrm{d}x$$

$$= \lim_{\Delta t\to\infty}\frac{1}{\Delta t}\int \Phi(x)\left[\int W(x,t+\Delta t\,|\,x_1,t)W(x_1,t\,|\,x_0,t_0)\mathrm{d}x_1 - W(x,t\,|\,x_0,t_0)\right]\mathrm{d}x$$

$$= \lim_{\Delta t\to\infty}\frac{1}{\Delta t}\left[\int \Phi(x_1)\mathrm{d}x_1\int W(x_1,t+\Delta t\,|\,x,t)W(x,t\,|\,x_0,t_0)\mathrm{d}x\right.$$

$$\left.-\int \Phi(x)W(x,t\,|\,x_0,t_0)\mathrm{d}x\right]$$

$$= \lim_{\Delta t\to\infty}\frac{1}{\Delta t}\int W(x,t\,|\,x_0,t_0)\mathrm{d}x\left[\int \Phi(x_1)W(x_1,t+\Delta t\,|\,x,t)\mathrm{d}x_1 - \Phi(x)\right] \tag{6.12}$$

其中在第二步运算时将 x 与 x_1 作了互换.

再次,将 $\Phi(x_1)$作 Taylor 展开到二级项,即

$$\Phi(x_1) = \Phi(x) + (x_1 - x)\Phi'(x) + \frac{1}{2}(x_1 - x)^2\Phi''(x) + o(x_1 - x)^2 \tag{6.13}$$

第四,利用条件(6.2)式和(6.3)式,并假设 δ 是一个非常小的正数,由此可以计算出

$$\int_{|x_1-x|\geqslant\delta} \Phi(x_1)W(x_1,t+\Delta t\,|\,x,t)\mathrm{d}x_1 = o(\Delta t) \tag{6.14}$$

和

$$\int_{|x_1-x|<\delta} \Phi(x_1)W(x_1,t+\Delta t\,|\,x,t)\mathrm{d}x_1$$

$$= \int_{|x_1-x|<\delta}\left[\Phi(x) + (x_1 - x)\Phi'(x) + \frac{1}{2}(x_1 - x)^2\Phi''(x)\right]W(x_1,t+\Delta t\,|\,x,t)\mathrm{d}x_1$$

$$= \Phi(x) + \left[a(x,t)\Phi'(x) + \frac{1}{2}b(x,t)\Phi''(x)\right]\Delta t + o(\Delta t) \tag{6.15}$$

式中 $o(\Delta t)$的意思是指 $\lim\limits_{\Delta t\to\infty}\frac{1}{\Delta t}o(\Delta t) = 0$.

于是,将(6.15)式代入(6.12)式后有

$$\int \frac{\partial W(x,t\,|\,x_0,t_0)}{\partial t}\Phi(x)\mathrm{d}x$$

$$= \int\left[a(x,t)\Phi'(x) + \frac{1}{2}b(x,t)\Phi''(x)\right]W(x,t\,|\,x_0,t_0)\mathrm{d}x \tag{6.16}$$

最后,利用分部积分法,可将(6.16)式化为

$$\int \frac{\partial W(x,t\,|\,x_0,t_0)}{\partial t}\Phi(x)\mathrm{d}x$$

$$= \int \Phi(x)\left\{-\frac{\partial}{\partial x}\left[a(x,t)W(x,t\,|\,x_0,t_0)\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[b(x,t)W(x,t\,|\,x_0,t_0)\right]\right\}\mathrm{d}x \tag{6.17}$$

此即

$$\int \Phi(x)\left[\frac{\partial W}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(aW)-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}(bW)\right]\mathrm{d}x = 0 \tag{6.18}$$

由于 $\Phi(x)$ 是任意函数，故被积函数必为零，便得到 Fokker-Planck 方程(6.4)式.

(3) 讨论

① 实际上，在“非平衡态统计力学的随机理论”中，应该说方程(6.7)式比方程(6.4)式更重要，因为动量或速度的分布更有实用的意义. 但由于这两个方程在形式上、结构上是差不多的，而且对 Brown 运动来说后者比较合适，因而常常仅研究方程(6.4)式.

② 严格说来，方程(6.4)式可以被视为下列“主方程”的特殊情况：

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t}=\sum_{n=1}^{\infty}\left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n\left[D^{(n)}(x,t)W(x,t)\right] \tag{6.19}$$

但是有一个有趣的所谓“Pawula 定理”保证了 Fokker-Planck 方程(6.4)式的相对精确性. “Pawula 定理”指出：为保证几率分布函数 $W(x,t)$ 不为负，“主方程”(6.19)式可以只保留一项至两项，否则必须保留无穷多项.

关于“Pawula 定理”的证明，可参阅 H. Risken 所著《The Fokker-Planck Equation：Methods of Solution and Applications》和黄祖洽、丁鄂江的《输运理论》.

③ 将“主方程”(6.19)式等号右边保留“前两项”后，得到的 Fokker-Planck 方程的一般形式是

$$\frac{\partial W(x_k,t)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_i}\left[a_i(x_k,t)W(x_k,t)\right] -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x_i\partial x_j}\left[b_{ij}(x_k,t)W(x_k,t)\right]=0 \tag{6.20}$$

式中 $a_i(x_k,t)$ 为“漂移矢量”，$b_{ij}(x_k,t)$ 为“扩散张量”.

2. 由 Boltzmann 方程推导 Fokker-Planck 方程

首先，引入几率分布函数 $W^{(i)}(x_k^{(i)},u_k^{(i)},t)$（其中 u_k 为速度分量），使得

$$W^{(i)}(x_k^{(i)},u_k^{(i)},t)=\frac{1}{N^{(i)}}f^{(i)}(x_k^{(i)},u_k^{(i)},t) \tag{6.21}$$

式中 $f^{(i)}(x_k^{(i)},u_k^{(i)},t)$ 为“Boltzmann 分布函数”；$i=1,2,\cdots,n$ 是“组分”的编号，而 n 是“组分”的总数；$N^{(i)}$ 是“组分”i 中“粒子”的总数（它不同于 N）；$k=1,2,3$（注意 i 与 k 之间的区别）.

由(6.21)式的定义，可以用 Boltzmann 的 H 定理从“Fokker-Planck 方程”出发来表示熵 S.

其次，利用 Boltzmann 方程(5.44)式，可得

$$\frac{\partial W^{(i)}}{\partial t}+u_k^{(i)}\frac{\partial W^{(i)}}{\partial x_k^{(i)}}+\frac{F_k^{(i)}}{m^{(i)}}\frac{\partial W^{(i)}}{\partial u_k^{(i)}}=\left(\frac{\partial W^{(i)}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \tag{6.22}$$

式中

$$\left(\frac{\partial W^{(i)}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \sum_{j=1}^{s} N^{(j)} V \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int (\widetilde{W}^{(i)} \widetilde{W}^{(j)} - W^{(i)} W^{(j)}) \mathrm{d}u_k^{(j)} \tag{6.23}$$

再次,引入积分

$$J = \int \Phi(u_k^{(i)}) \left(\frac{\partial W^{(i)}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \mathrm{d}u_k^{(i)}$$

$$= \sum_{j=1}^{s} N^{(j)} V \left(\frac{m}{h}\right)^3 \iint \Phi(u_k^{(i)}) [\widetilde{W}^{(i)} \widetilde{W}^{(j)} - W^{(i)} W^{(j)}] \mathrm{d}u_k^{(i)} \mathrm{d}u_k^{(j)} \tag{6.24}$$

式中已经代入了"Boltzmann-Gibbs 方程"(5.82)式;$j = 1, 2, \cdots, n$ 也是"组分"的编号(注意 j 与 k 之间的区别).

第四,采用与 5.6 节中类似的方法,将(6.23)式改写为

$$J = \sum_{j=1}^{s} N^{(j)} V \left(\frac{m}{h}\right)^3 \iint [\widetilde{\Phi}(\widetilde{u}_k^{(i)}) - \Phi(u_k^{(i)})] W^{(i)} W^{(j)} \mathrm{d}u_k^{(i)} \mathrm{d}u_k^{(j)} \tag{6.25}$$

第五,应用"Taylor 级数展开"并略去三级小量,有

$$\widetilde{\Phi}(\widetilde{u}_k^{(i)}) = \Phi(u_k^{(i)}) + (u_k^{(i)} - u_k^{(j)}) \frac{\partial \Phi}{\partial u_k^{(i)}} + \frac{1}{2}(u_k^{(i)} - u_k^{(j)})(u_l^{(i)} - u_l^{(j)}) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_k^{(i)} \partial u_l^{(i)}} \tag{6.26}$$

式中 $l = 1, 2, 3$(注意 i, j 与 k, l 之间的区别).

第六,将(6.26)式代入(6.25)式,于是得到

$$J = \int \left[A_k(u_k^{(i)}) \frac{\partial \Phi}{\partial u_k^{(i)}} + \frac{1}{2} B_{kl}(u_k^{(i)}, u_l^{(i)}) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_k^{(i)} \partial u_l^{(i)}} \right] W(u_k^{(i)}) \mathrm{d}u_k^{(i)} \tag{6.27}$$

式中

$$\begin{cases} A_k(u_k^{(i)}) = \sum_{j=1}^{s} N^{(j)} V \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int (u_k^{(i)} - u_k^{(j)}) W^{(j)} \mathrm{d}u_k^{(j)} \\ B_{kl}(u_k^{(i)}, u_l^{(i)}) = \sum_{j=1}^{s} N^{(j)} V \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int (u_k^{(i)} - u_k^{(j)})(u_l^{(i)} - u_l^{(j)}) W^{(j)} \mathrm{d}u_k^{(j)} \end{cases} \tag{6.28}$$

然后对(6.27)式作"分部积分",又有

$$J = \int \Phi(u_k^{(i)}) \left[-\frac{\partial}{\partial u_k^{(i)}}(A_k W) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial u_k^{(i)} \partial u_l^{(i)}}(B_{kl} W) \right] \mathrm{d}u_k^{(i)} \tag{6.29}$$

最后,比较(6.24)式和(6.29)式,并考虑到 $\Phi(u_k^{(i)})$ 是任意函数,便有

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{\partial}{\partial u_k}(A_k W) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial u_k \partial u_l}(B_{kl} W) \tag{6.30}$$

此即 Fokker-Planck 方程等号右边的形式. 将其代入(6.22)式,就得到 Fokker-Planck 方程.

讨论:

(1) 这里的演绎,说明了 Boltzmann 方程与 Fokker-Planck 方程之间是相通的.

(2) 另外，在演绎过程中使用"Boltzmann-Gibbs 方程"看来确实比使用"传统的 Boltzmann 方程"来得简洁(尽管使用这两个方程的效用是相同的).

(3) 由于从 Boltzmann 方程推导 Fokker-Planck 方程的成功，因而前文提到的"Pawula 定理"实际上反映的是"Boltzmann 只考虑了两个分子之间的碰撞(即所谓'二体碰撞')，而对两个以上分子之间的碰撞未加考虑，亦即 Boltzmann 方程只适用于稀薄气体，而对高密气体不适用".

(4) 由 Boltzmann 方程推导 Fokker-Planck 方程的方法，与前面 Kolmogoroff 的推导方法，在关键步骤(例如"Taylor 展开"和"分部积分")上有点雷同.

3. Fokker-Planck 方程的简化推导

在讨论具体的 Brown 运动问题时要引入经典力学.

设一悬浮粒子于 t 时刻在 $x \to x + \mathrm{d}x$ 区间的几率为 $W(x,t)$；液体分子与此悬浮粒子之间的碰撞力为 F；若移动系数为 κ，则粒子的移动速度是

$$u = \kappa F \tag{6.31}$$

如果分子的无规运动是碰撞产生的，并且服从概率论的描述，则又可设于 τ 时间间隔中悬浮粒子被碰撞而向 x 方向移动间距为 x 的几率为 $\varphi(x)$. 同时由于碰撞是完全无规的，因而有

$$\varphi(-x) = \varphi(x) \tag{6.32}$$

另外，由归一化条件，有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\mathrm{d}x = 1 \tag{6.33}$$

于是，若粒子原来在 x_1 处，则它在 τ 时间间隔中被碰撞而移至 x 的几率为

$$W(x_1)\varphi(x - x_1) \tag{6.34}$$

而若粒子原来在 x 处，则它 τ 时间间隔中被碰撞而移至 x_1 的几率为

$$W(x)\varphi(x_1 - x) \tag{6.35}$$

故，在 τ 时间间隔中，$W(x,t)$ 的增加是

$$\tau\left(\frac{\partial W}{\partial t} + u\frac{\partial W}{\partial x}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x_1)\varphi(x - x_1)\mathrm{d}x_1 - \int_{-\infty}^{+\infty} W(x)\varphi(x_1 - x)\mathrm{d}x_1 \tag{6.36}$$

式中 $u = \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \kappa F$.

对上式等号右边两项分别作变量代换

$$\begin{cases} x' = x - x_1 & (\text{对等号右边第一项}) \\ x' = x_1 - x & (\text{对等号右边第二项}) \end{cases} \tag{6.37}$$

有

$$\tau\left(\frac{\partial W}{\partial t} + u\frac{\partial W}{\partial x}\right) = -\int_{+\infty}^{-\infty} W(x - x')\varphi(x')\mathrm{d}x' - \int_{-\infty}^{+\infty} W(x)\varphi(x')\mathrm{d}x'$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} [W(x - x') - W(x)] \varphi(x') \mathrm{d}x' \tag{6.38}$$

若定义 Δx 和 $(\Delta x)^2$ 的平均值分别为

$$\begin{cases} \langle \Delta x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x' \varphi(x') \mathrm{d}x' = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - x_1) \varphi(x') \mathrm{d}x' \\ \langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (x')^2 \varphi(x') \mathrm{d}x' = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - x_1)^2 \varphi(x') \mathrm{d}x' \end{cases} \tag{6.39}$$

则因为 $\varphi(-x) = \varphi(x)$，便有 $\langle \Delta x \rangle = 0$，即碰撞所产生的大 x 移动的几率极小.

用 Taylor 展开，因为

$$W(x - x') = W(x) - x' \left(\frac{\partial W}{\partial x} \right) + \frac{1}{2!} (x')^2 \left(\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \right) + \cdots \tag{6.40}$$

所以

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [W(x - x') - W(x)] \varphi(x') \mathrm{d}x' = - \langle \Delta x \rangle \left(\frac{\partial W}{\partial x} \right) + \frac{1}{2!} \langle (\Delta x)^2 \rangle \left(\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \right) + \cdots \tag{6.41}$$

于是得到 Fokker-Planck 方程

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \left(\kappa F + \frac{\langle \Delta x \rangle}{\tau} \right) \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{\tau} \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} = 0 \tag{6.42}$$

讨论：

(1) 在推导的过程中，与前面 Kolmogoroff 的推导方法和由 Boltzmann 方程推导 Fokker-Planck 方程的方法相似，都用到了 Taylor 展开并略去了 3 阶小量. 关于时间的"不可逆性"由此产生.

(2) 值得注意的是，Fokker-Planck 方程(6.42)式关于时间反演 $t \to -t$ 无不变性，这一点与 Boltzmann 方程相似. 在这两个方程中，都隐含着"时间之矢". 对 Fokker-Planck 方程(6.42)式而言，其关于时间反演 $t \to -t$ 的不可逆性来源于(6.13)式、(6.26)式和(6.41)式，而这 3 个关系式均非由经典力学得到的. 注意到这一点，对于理解不可逆性的产生，极为重要.

(3) Fokker-Planck 方程(6.42)式是以下"前瞻""Kolmogoroff 方程"的特例：

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \nabla \cdot (\boldsymbol{a} W) - D \nabla^2 W = 0 \tag{6.43}$$

如果将方程(6.43)式等号左边第三项改号，则是"后顾""Kolmogoroff 方程"：

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \nabla \cdot (\boldsymbol{a} W) + D \nabla^2 W = 0 \tag{6.44}$$

式中

$$D = \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{2\tau} \tag{6.45}$$

是 Einstein 的结果.

(4) 另外，Markoff 近似下的随机导数 $\hat{D}_s$ 被定义为

$$\hat{D}_s = \boldsymbol{u} \cdot \nabla + D\,\nabla^2 \tag{6.46}$$

6.1.2　Fokker-Planck 方程对于 Brown 运动问题的应用

Fokker-Planck 方程的应用极广，它对于"Brown 运动"问题的应用只是其广泛应用中最简单的一个.

悬浮粒子受 F 力的作用；在统计平衡态时，Fokker-Planck 方程是

$$\kappa F \frac{\partial W}{\partial x} - D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} = 0 \tag{6.47}$$

若(κ, F, D)皆非 x 的函数，则方程(6.47)式的解是

$$W(x) = \frac{D}{\kappa F}\exp\left(\frac{\kappa F}{D}x\right) \tag{6.48}$$

式中$(-Fx)$是能量.

将(6.48)式与 Boltzmann 解相对比：

$$W(x) \propto \exp(\beta F x) = \exp\left(\frac{Fx}{k_B T}\right) \tag{6.49}$$

得到

$$\frac{\kappa}{D} = \beta = \frac{1}{k_B T}$$

即

$$D = \frac{\kappa}{\beta} = \kappa k_B T \tag{6.50}$$

于是

$$\frac{\langle(\Delta x)^2\rangle}{2\tau} = \kappa k_B T = \frac{\kappa R}{N_A} T \tag{6.51}$$

式中 N_A 为 Avogadro 常数. 公式(6.50)式也是 Einstein 的重要结果.

6.2　Perrin 的两个实验

6.2.1　第一个实验

(1) 在显微镜下，以时间 τ 为单位，观测 Δx 的值，进而计算出$\langle(\Delta x)^2\rangle$.

(2) 测量悬浮粒子因重力而下降的"终点速度"v_t，进而计算出移动系数 κ.

计算移动系数 κ 的根据是流体动力学中的 Stokes 定律，即：当流体的黏性系数

为 μ，流体密度为 ρ_0，球形粒子半径为 a，粒子密度为 ρ 时，有

$$F = 6\pi\mu a v_t = \frac{4}{3}\pi(\rho - \rho_0)g \tag{6.52}$$

因为 $v_t = u = \kappa F$，所以

$$\kappa = \frac{1}{6\pi\mu a} \tag{6.53}$$

将(6.53)式代入(6.51)式，即可计算出 Avogadro 常数 N_A. Perrin 由此实验所得的 N_A 之值，在 $5.5\times10^{23}\to8\times10^{23}$ 之间. 现在科学界公认的 $N_A=6.023\times10^{23}$，不是用 Perrin 方法测定的.

6.2.2 第二个实验

(1) 在显微镜下观测悬浮粒子在流体的竖直方向(z 轴向上)的分布，验证了此分布与 Laplace 定律相同：

$$n = n_0\exp\left(-\frac{N_A g}{RT}z\right) \tag{6.54}$$

式中 n 为粒子数密度.

(2) 以(6.53)式用于悬浮粒子，必须以 $\left(1-\frac{\rho_0}{\rho}\right)g$ 代替 g. 然后由(6.52)式测量 v_t，最后得到

$$a^2 = \frac{9\mu v_t}{2g(\rho - \rho_0)} \tag{6.55}$$

从而确定了悬浮粒子的平均半径. Perrin 所得到的平均半径为 $a=3.67\times10^{-5}$cm.

6.3 Ornstein-Uhlenbeck 过程的 Fokker-Planck 方程的精确解

6.3.1 Ornstein-Uhlenbeck 过程

1. 一维线性 Fokker-Planck 方程

一维线性 Fokker-Planck 方程是

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}[a(x)W(x,t)] - \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}[b(x)W(x,t)] = 0 \tag{6.56}$$

式中 $a(x)$，$b(x)$与几率分布 $W(x,t)$和时间 t 无关，且

$$b(x) \geqslant 0 \tag{6.57}$$

若将 Fokker-Planck 方程写成几率守恒的连续性方程的形式：

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J} = 0 \tag{6.58}$$

则由(6.20)式得到的几率流密度是

$$J_i = a_i W(x_k, t) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_j} [b_{ij} W(x_k, t)] \tag{6.59}$$

而对一维线性 Fokker-Planck 方程(6.56)式来说，几率流密度就是

$$J(x,t) = a(x)W(x,t) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} [b(x)W(x,t)] \tag{6.60}$$

2. 一维线性 Fokker-Planck 方程的几种解法

(1) 定态解

定态问题中，由几率守恒的连续性方程(6.58)式，有

$$J(x) = a(x)W(x) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} [b(x)W(x)] = \text{const} \tag{6.61}$$

根据归一化条件，应有 $\lim\limits_{x \to \pm\infty} W(x) = 0$，即 $\lim\limits_{x \to \pm\infty} J(x) = 0$，从而(6.61)是等号右边的常数等于零. 于是，立即得到

$$W(x) = \frac{C}{b(x)} \exp \int_x \frac{2a(x_1)}{b(x_1)} \mathrm{d}x_1 \tag{6.62}$$

式中 C 是归一化常数.

(2) 分离变量法

设方程(6.56)式的解可以被分离成

$$W(x,t) = W_n(x) \exp(-\lambda_n t) \tag{6.63}$$

则有

$$\hat{L}_{\mathrm{FP}} W_n = -\lambda_n W_n \tag{6.64}$$

式中 $\hat{L}_{\mathrm{FP}}$是 Fokker-Planck 算子：

$$\hat{L}_{\mathrm{FP}} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} a(x) + \frac{1}{2} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} b(x) \tag{6.65}$$

方程(6.63)式表明$(-\lambda_n)$和 W_n 分别是 Fokker-Planck 算子 $\hat{L}_{\mathrm{FP}}$的本征值和本征函数. 可见，若可以求得 $\hat{L}_{\mathrm{FP}}$的谱，则一维线性 Fokker-Planck 方程的解即可得到.

3. Ornstein-Uhlenbeck 过程

Ornstein-Uhlenbeck 过程指的是

$$\begin{cases} a(x) = -\gamma x \\ \gamma \geqslant 0 \quad (\gamma = \text{const.}) \\ b(x) = D = \text{const.} \end{cases} \tag{6.66}$$

于是，相应的一维线性 Fokker-Planck 方程成为

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial x}(xW) + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \tag{6.67}$$

方程(6.67)式的解是

$$\begin{cases} W(x,t)=\sqrt{\dfrac{\gamma}{2\pi D}}\exp\left(-\dfrac{\gamma}{2D}x^2\right) \\ W(x_1,t_1\mid x_2,t_2)=\sqrt{\dfrac{\gamma}{2\pi D[1-\exp(-2\gamma\tau)]}}\exp\left[-\dfrac{\gamma\,(x_2-x_1\exp(-\gamma\tau))^2}{2D(1-\exp(-2\gamma\tau))}\right] \end{cases} \tag{6.68}$$

式中

$$\tau = t_2 - t_1 > 0 \tag{6.69}$$

由(6.68)式和(6.69)式可得

$$\begin{cases} \langle x\rangle = \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} xW(x,t)\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} x\sqrt{\dfrac{\gamma}{2\pi D}}\exp\left(-\dfrac{\gamma}{2D}x^2\right)\mathrm{d}x = 0 \\ \langle x_1(t_1)x_2(t_2)\rangle == \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} x_1x_2W(x_1,t_1\mid x_2,t_2)\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2 \end{cases} \tag{6.70}$$

其中第二个平均值等于

$$\begin{aligned} \langle x_1x_2\rangle &= \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi D[1-\exp(-2\gamma\tau)]}}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} x_1x_2\exp\left\{x_1^2+\frac{[x_2-x_1\exp(-\gamma\tau)]^2}{1-\exp(-2\gamma\tau)}\right\}\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2 \\ &= \frac{D}{\gamma}\exp(-\gamma\tau) \end{aligned} \tag{6.71}$$

若不规定 t_1 和 t_2 的先后次序,则(6.71)式必须换个写法.于是,(6.70)式最后成为

$$\begin{cases} \langle x(t)\rangle = 0 \\ \langle x_1(t_1)x_2(t_2)\rangle = \dfrac{D}{\gamma}\exp[-\gamma(t_1-t_2)] \end{cases} \tag{6.72}$$

在极限条件下,类似于(6.72)式还可以写出

$$\begin{cases} \langle x(t)\rangle = 0 \\ \langle x(t_1)x(t_2)\rangle = \dfrac{D}{\gamma}\delta(t_1-t_2) \end{cases} \tag{6.73}$$

由于(6.68)式本身就是一种 Gauss 型分布,因此 Ornstein-Uhlenbeck 过程是一种定态的 Gauss 型“Markoff 过程”.

6.3.2 Ornstein-Uhlenbeck 过程的 Fokker-Planck 方程与量子力学 Schrödinger 方程

1. 分离变量法的进一步拓展

对本征方程(6.64)式作以下变量代换以消去(6.64)式中对 x 的一阶导数:

$$W_n(x) = Q_n(x)\exp[\psi(x)] \tag{6.74}$$

得到

$$\hat{L}_{FP}[\exp(\psi)Q_n] = -\lambda_n \exp(\psi)Q_n$$

即

$$\hat{L}Q_n = -\lambda_n Q_n \tag{6.75}$$

式中

$$\hat{L} = \exp(-\psi)\hat{L}_{FP} = -V(x) - g\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}b(x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \tag{6.76}$$

而

$$\begin{cases} V(x) = \dfrac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}x} + a\dfrac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} - \dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}^2 b}{\mathrm{d}x^2} - \dfrac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}x}\dfrac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} - \dfrac{1}{2}\left[\left(\dfrac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)^2 - \dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\right]b \\ g = a - \dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}x} - b\dfrac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} \end{cases} \tag{6.77}$$

选择 ψ，使

$$g = a - \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}x} - b\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} = 0 \tag{6.78}$$

即

$$\psi = \int \frac{a - \dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}x}}{b}\mathrm{d}x = \int \frac{a}{b}\mathrm{d}x - \frac{1}{2}\ln b \tag{6.79}$$

比较(6.79)式和(6.62)式可知，在适当选择(6.79)式中的积分常数之后，有

$$W(x) = \exp[2\psi(x)] \tag{6.80}$$

从而立即可知，$\hat{L}$ 的属于 $\lambda_0 = 0$ 的归一化本征函数是

$$Q_0(x) = \exp[\psi(x)] \tag{6.81}$$

同时，由(6.78)式，$\hat{L}$ 和 $V(x)$ 成为

$$\begin{cases} \hat{L} = -V(x) + \dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}b(x)\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \\ V(x) = \dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}x}\dfrac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} + \dfrac{1}{2}\left[\left(\dfrac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)^2 + \dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\right]b \end{cases} \tag{6.82}$$

2. 从 Ornstein-Uhlenbeck 过程的 Fokker-Planck 方程到一维定态量子力学 Schrödinger 方程

如果再设

$$\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}x} = D = \text{const.} \tag{6.83}$$

于是(6.82)式成为

$$\begin{cases} \hat{L} = -V(x) + \dfrac{D}{2}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} \\ V(x) = \dfrac{D}{2}\left[\left(\dfrac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)^2 + \dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\right] \end{cases} \tag{6.84}$$

将(6.83)式代入(6.79)式,得到

$$\begin{cases} \psi = \dfrac{1}{D}\displaystyle\int a(x)\mathrm{d}x \\ V(x) = \dfrac{1}{2D}a^2 + \dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}x} \end{cases} \tag{6.85}$$

记

$$\begin{cases} \widetilde{V}(x) = a^2(x) + D\dfrac{\mathrm{d}a(x)}{\mathrm{d}x} \\ E_n = 2\lambda_n D \end{cases} \tag{6.86}$$

则本征方程(6.75)式就变换成

$$-D^2\frac{\mathrm{d}^2 Q_n}{\mathrm{d}x^2} + \widetilde{V}(x)Q_n = E_n Q_n \tag{6.87}$$

方程(6.87)式与势能是 $\widetilde{V}(x)$ 的一维定态量子力学 Schrödinger 方程没有什么区别,只要作如下代换即可:

$$D^2 \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \tag{6.88}$$

当然反过来也对,只要作反变换 $\hbar^2 \Rightarrow 2mD^2$ 就行.

在 Ornstein-Uhlenbeck 过程的 Fokker-Planck 方程中,情况更为简单.由于

$$\begin{cases} a(x) = -\gamma x \\ \gamma \geqslant 0 \quad (\gamma = \text{const.}) \\ b(x) = D = \text{const.} \end{cases}$$

因此

$$\begin{cases} \widetilde{V}(x) = \gamma^2 x^2 + \gamma D \\ E_n = 2\lambda_n D \end{cases} \tag{6.89}$$

Ornstein-Uhlenbeck 过程的 Fokker-Planck 方程与一维定态量子力学 Schrödinger 方程之间的关系,就是量子力学“随机诠释”或“随机力学”的基础.

Fokker-Planck 方程的解至今仍少得可怜,即使是作为特殊情况的 Ornstein-Uhlenbeck 过程的 Fokker-Planck 方程的解,也只有个别几个.当然,除了 Ornstein-Uhlenbeck 过程的 Fokker-Planck 方程外,还有其他一些精确可解的特例.但是,由于 Ornstein-Uhlenbeck 过程的 Fokker-Planck 方程与一维定态量子力学 Schrödinger 方程之间的确定关系,因此可以从 Schrödinger 方程的精确解得到一大批相对应的 Fokker-Planck 方程的精确解.在这方面,1 维方势阱问题和 1 维 δ 函数势问题等的 Fokker-Planck 方程的精确解,都曾经有人从 Schrödinger 方程的精确解出发探讨过.

6.4　Langevin 方程及其精确解

描述 Brown 运动有好几种方法，其中 P. Langevin 的方法是最浅显的.

6.4.1　Langevin 方程

设悬浮粒子所受流体分子碰撞的无规随机力为 $\boldsymbol{X}=m\boldsymbol{f}(t)$，则按 Newton 第二定律，有以下 Langevin 方程

$$m\ddot{\boldsymbol{x}}=-\nabla V+m\boldsymbol{f}(t)-\eta\dot{\boldsymbol{x}} \tag{6.90}$$

若不考虑外场力，则 Langevin 方程是

$$m\dot{\boldsymbol{v}}=m\boldsymbol{f}(t)-\eta\boldsymbol{v} \tag{6.91}$$

式中 $\boldsymbol{v}=\dot{\boldsymbol{x}}$；而 η 是移动系数 κ 的倒数，即

$$\eta=\frac{1}{\kappa}=6\pi\mu a \tag{6.92}$$

必须指出的是，增添附加项以扩充 Newton 方程的应用范围并非天经地义的，它应当受到宏观整体运动满足“原始 Newton 方程”的限制. 在连续介质力学中是如此(应力的散度在宏观整体运动中等于零，或者应力的封闭曲面积分等于零)，在统计力学中也是如此. 为了在宏观上同“原始 Newton 方程”保持一致，无规随机力 $\boldsymbol{f}(t)$ 必须满足

$$\begin{cases}\langle \boldsymbol{f}(t)\rangle=0\\ \langle \boldsymbol{f}(t_1)\boldsymbol{f}(t_2)\rangle\propto\delta(t_1-t_2)\end{cases} \tag{6.93}$$

其中第二式反映了过程 $\dot{\boldsymbol{x}}(t)$ 的“Markoff 性质”，即 $t_1<t_2$ 时的随机加速度不能改变 $t_1\geqslant t_2$ 时的运动.

6.4.2　Langevin 方程的解

对 Langevin 方程(6.90)式用“位力定理”，有

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}(mx^2)-m(\dot{\boldsymbol{x}})^2=m\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{f}(t)-\frac{1}{2}\eta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}x^2 \tag{6.94}$$

再对(6.94)式求系综平均，得到

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\langle mx^2\rangle-\langle m(\dot{\boldsymbol{x}})^2\rangle=\langle m\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{f}(t)\rangle-\frac{1}{2}\eta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x^2\rangle \tag{6.95}$$

式中 $m\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{f}(t)$ 可正可负，其数值对于每个粒子来说是涨落不定的，故 $\langle m\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{f}(t)\rangle=0$. 而对等号左边第二项，可以用能量均分定理，有 $\langle m(\dot{\boldsymbol{x}})^2\rangle=\dfrac{3}{2\beta}=\dfrac{3}{2}k_BT$(对于“非相

对论”的粒子来说，每一个方向的能量均分定理是$\langle m\dot{x}^2\rangle=\frac{1}{2\beta}=\frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T$）. 于是，方程(6.95)式成为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\langle x^2\rangle+\frac{\eta}{m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x^2\rangle-\frac{6}{\beta m}=0 \tag{6.96}$$

其解为

$$\langle x^2\rangle=\frac{6}{\eta\beta}t+c_1\exp\left(-\frac{\eta}{m}t\right)+c_2 \tag{6.97}$$

式中(c_1,c_2)是积分常数.

由于$\frac{\eta}{m}=\frac{6\pi\mu a}{m}=\frac{9\mu}{2a^2\rho}\sim10^7$，因此当 $t>10^{-6}$ sec 时，(6.96)式等号右边第二项可以忽略. 从而，

$$\langle x^2\rangle=\frac{6}{\eta\beta}t=2Dt \tag{6.98}$$

式中 $D=\frac{3}{\eta\beta}=\frac{3k_{\mathrm{B}}T}{6\pi\mu a}=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{2\pi\mu a}$.

将(6.98)式改写成

$$\langle(\Delta x)^2\rangle=2D\tau \tag{6.99}$$

就得到 Einstein 的结果

$$D=\frac{\langle(\Delta x)^2\rangle}{\tau} \tag{6.100}$$

6.4.3 Langevin 方程与 Fokker-Planck 方程之间的关系

Langevin 方程与 Fokker-Planck 方程之间的关系是确定的，但是推导过程有些复杂. 以下仅给出它们之间的对应关系.

1. 第一种对应关系

对于 Langevin 方程

$$m\dot{\boldsymbol{v}}=mf(t)-\eta\boldsymbol{v}$$

其对应的 Fokker-Planck 方程是

$$\frac{\partial W}{\partial t}-\frac{\eta}{m}\frac{\partial}{\partial v_k}(v_kW)-\frac{\partial^2W}{\partial v_k\partial v_k}=0 \tag{6.101}$$

若初始条件是 $W(v_k,t=0)=\delta(v_k-v_k^0)$，则方程(6.101)式的解是

$$W(v_k,t)=\left[\frac{\eta}{2\pi m\left(1-\exp\left(-\frac{2\eta}{m}t\right)\right)}\right]^{\frac{3}{2}}\exp\left\{-\frac{\eta\left[v_k-v_k^0\exp\left(-\frac{\eta}{m}t\right)\right]^2}{2m\left[1-\exp\left(-\frac{2\eta}{m}t\right)\right]}\right\} \tag{6.102}$$

2. 第二种对应关系

对于 Langevin 方程

$$m\ddot{x} = -\nabla V + mf(t) - \eta\dot{x}$$

其对应的 Fokker-Planck 方程是

$$\frac{\partial W(x_k,v_k,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(v_k W) - \frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial v_k}\left\{\left[\eta v_k + \frac{\partial V(x_l)}{\partial x_k}\right]W\right\} - \frac{\partial^2 W}{\partial v_k \partial v_k} = 0 \quad (6.103)$$

此方程(6.103)式又名"Kramers 方程".

6.5 随机力学

"随机力学"或"量子力学随机诠释",是美国普林斯顿大学数学系的 Edward Nelson 在 1966 年第 150 卷《物理评论》第 1079 页上的一篇文章中首先提出的. Nelson 的基本思想汇集在他的两本书《Dynamical Theory of Brownian Motion》(Princeton University Press, 1967)和《Quantum Fluctuations》(Princeton University Press,1985)中.此后,墨西哥国立物理研究所的 L. de la Pena-Auerhach 又重新发现了它(可参阅他在 J. Math. Phys.,1969,10:1620;1971,12:453 上的文章和他与 A. M. Cetto 两人在 Phys. Lett.,1972,A39:65 和 Found. Phys.,1975,5:355;1982,12:1017;1994,24:1449 上的文章).除了他们两人之外,还有不少数学家和物理学家参与其事,例如 F. Guerra(Phys. Rep.,1981,77:263),C. W. Gardiner(《Handbook of Stochastic Methods》,Springer-Verlag,1983),D. de Falco 等人(Phys. Rev. Lett.,1982,3:181)和 S. Golin(J. Math. Phys.,1985,26:2781).

D. Bohm 曾撰文说,"量子力学随机诠释"是他本人和法国"Poincare 研究所"的 J.-P. Vigier 在 1954 年第 96 卷《物理评论》上另一篇文章中首先创立的.他的说法当然有其道理,但未得到公认.因为他与 Vigier 的文章与眼下所说的"随机力学"或"量子力学随机诠释"有许多不同.

6.5.1 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程

1. Nelson-de la Pena-Auerhach 方程的 de Broglie 过程和 Einstein 过程

Nelson 和 de la Pena-Auerhach 首先注意到下列一个数学方程

$$\mp 2mD\sqrt{-\lambda}\,\frac{\partial \psi_\pm}{\partial t} = (-2mD^2\lambda\nabla^2 + G(x_k))\psi_\pm \quad (6.104)$$

式中 $\psi_+\psi_- = \rho$ 为密度;$G(x_k)$是坐标 x_k 的任意函数;m 是粒子的质量;D 为大于零的常数;而 λ 只能取两个值:

$$\lambda = \begin{cases} +1 & (\text{deBroglie 过程}) \\ -1 & (\text{Einstein 过程}) \end{cases} \quad (6.105)$$

由此可见，首先(1)对 de Broglie 过程，$\lambda=+1$ 时，若

$$\begin{cases}G(x_k)=V(x_k)\\ D=\dfrac{\hbar}{2m}\end{cases}\tag{6.106}$$

则方程(6.104)式成为量子力学 Schrödinger 方程.

其次(2)对 Einstein 过程，$\lambda=-1$ 时，若记

$$G(x_k)=V(x_k)+W_f\tag{6.107}$$

式中 W_f 是粒子运动时耗散于周围环境的能量，且在某种条件下 $W_f=\text{const}$. 则方程(6.104)式成为扩散方程(或"Fourier 热传导方程").

于是，在 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程中，可以统一处理 Brown 运动和非相对论量子力学. Nelson 和 de la Pena-Auerhach 后来还对他们的方程作了相对论推广，以解决扩散方程与 Klein-Gordon 方程或 Dirac 方程之间的对应.

实际上，R. P. Feynman 的"路径积分"中的"传播子"

$$K(q,t)=\sqrt{\frac{m}{2\pi i(t-t^{(1)})}}\exp\left[\frac{im}{2}\cdot\frac{(q-q^{(1)})^2}{t-t^{(1)}}\right]\tag{6.108}$$

正是仿照 Fourier"扩散方程"("热传导方程")的"基本解"("Green 函数")

$$G(x,t)=\frac{1}{2a\sqrt{\pi t}}\exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4a^2t}\right]\tag{6.109}$$

写出来的. 从这一意义上来说，Feynman 的"路径积分"也是一种"随机力学"或"量子力学随机诠释"，它显然是对正统量子力学 Copenhagen 诠释的一种挑战.

2. Nelson-de la Pena-Auerhach 方程的流体动力学形式

设 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程的解是

$$\psi_{\pm}=R(x_k,t)\exp\left[\pm\frac{S(x_k,t)}{\sqrt{\lambda}}\right]\tag{6.110}$$

则将(6.110)式代入 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程(6.104)式，分开其"双号"部分和"单号"部分后，并利用"de Broglie 型"的"向导公式"

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r},t)=2D\,\nabla S(\boldsymbol{r},t)\tag{6.111}$$

就得到方程组

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})=0,\ (\rho=\psi_+\psi_-)\\ m\left(\dfrac{d\boldsymbol{v}}{dt}+\lambda\hat{D}_s\boldsymbol{u}\right)=-\nabla G\end{cases}\tag{6.112}$$

式中

$$\begin{cases}\boldsymbol{u}=2D\dfrac{\nabla R}{R}\\ \hat{D}_s=\boldsymbol{u}\cdot\nabla+D\,\nabla^2\end{cases}\tag{6.113}$$

(6.113)式的第二个等式就是(6.46)式，它是 Markoff 近似下的随机导数.

(6.112)式正是流体动力学的基本微分方程组.(6.112)式和(6.113)式的导出，是 Nelson 和 de la Pena-Auerhach 工作的第一个十分精致之处.

3. Nelson-de la Pena-Auerhach 方程的"耗散结构"解

"耗散结构"的概念是 I. Prigogine 首先提出来的，以模拟具有"生命迹象"的"自组织".但是 Prigogine 所指出的具有"耗散结构"的实例，大部分都是来自化学生物学和社会经济学(例如"逻辑增长"的 Verhulst 方程，"Schlögl 模型"的反应扩散方程，Lotka-Volterra"弱肉强食"方程，"Oregonator 模型"反应扩散方程，Lorez 方程，Hotelling"人口动力学"方程，二维"水螅生态学"方程，带有扩散项的"Schlökgl 模型"的反应扩散方程，Brusselator 的反应扩散方程等).由于这些方程比较复杂而且不够漂亮也不够"苗条"，因而没有物理学上的"典型"意义.比较具有"典型"意义的是以下立方非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程和对数非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程.

(1) 立方非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程的"耗散结构"解

Einstein 过程的立方非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程

$$\mp 2mD\frac{\partial\psi_\pm}{\partial t} = (2mD^2\nabla^2 + G + g\psi_+\psi_-)\psi_\pm \tag{6.114}$$

可用作讨论"耗散结构解"的基本方程.式中 $\psi_+\psi_- = \rho$ 为密度，G 为坐标 $\boldsymbol{r}$ 的任意函数，m 为粒子的质量，D 为大于零的常数，g 亦为大于零的常数.

设

$$\psi_\pm = R(\boldsymbol{r},t)\exp[\pm S(\boldsymbol{r},t)] \tag{6.115}$$

则有

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\psi_\pm}{\partial t} = \left(\dfrac{1}{R}\dfrac{\partial R}{\partial t} \pm \dfrac{\partial S}{\partial t}\right)\psi_\pm \\ \nabla^2\psi_\pm = \left[\dfrac{\nabla^2 R}{R} + (\nabla S)^2 \pm \nabla^2 S \pm \dfrac{2}{R}\nabla R\cdot\nabla S\right]\psi_\pm\end{cases} \tag{6.116}$$

将(6.115)式和(6.116)式，并分开其"双号"部分和"单号"部分，有

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v}) = 0 \\ -\varepsilon^2 + 2mD^2\dfrac{\nabla^2 R}{R} + gR^2 = 0\end{cases} \tag{6.117}$$

式中

$$\begin{cases}\rho = \psi_+\psi_- = R^2 \\ \boldsymbol{v} = 2D\nabla S \\ -\varepsilon^2 = m\left[2D\dfrac{\partial S}{\partial t} + 2D^2(\nabla S)^2\right] + G\end{cases} \tag{6.118}$$

在耗散问题中,(6.118)式中的第三式总是成立的,而(6.118)式中的第一式正是连续性方程.

由(6.117)式的第二式,可求得"耗散结构解"为

$$\psi_{\pm}=\sqrt{\frac{2}{g}}\varepsilon\operatorname{sech}\left[\sqrt{\frac{1}{2m}}\frac{\varepsilon}{D}\left(x-2D\frac{\partial S}{\partial x}t\right)\right]\cdot\exp(\pm S)\tag{6.119}$$

"耗散结构解"(6.119)式由"结构"因子 $\operatorname{sech}\left[\sqrt{\frac{1}{2m}}\frac{\varepsilon}{D}\left(x-2D\frac{\partial S}{\partial x}t\right)\right]$和"耗散"因子 $\exp(\pm S)$的乘积组成.可看出,立方非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程的 Einstein 过程中的"耗散结构解"的解法同该方程的 de Broglie 过程中的"单孤子解"的解法是相似的.这与 Nelson 将分子 Brown 运动和量子力学放在一起讨论的初衷是一致的.当然,二者之间的相似性只是形式上的.

(2) 对数非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程的"耗散结构"解

Einstein 过程的对数非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程

$$\mp 2mD\frac{\partial\psi_{\pm}}{\partial t}=(2mD^2\nabla^2+G+b\ln(\psi_{+}\psi_{-}))\psi_{\pm}\tag{6.120}$$

亦可用作讨论"耗散结构解"的基本方程.式中 $\psi_{+}\psi_{-}=\rho$ 为密度,G 为坐标 $\boldsymbol{r}$ 的任意函数,m 为粒子的质量,D 为大于零的常数,g 亦为大于零的常数.

与在讨论 Einstein 过程的立方非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程中相同,设

$$\psi_{\pm}=R(\boldsymbol{r},t)\exp[\pm S(\boldsymbol{r},t)]$$

得到

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})=0\\[2mm]-\varepsilon^2+2mD^2\dfrac{\nabla^2R}{R}+b\ln R^2=0\end{cases}\tag{6.121}$$

由(6.121)式的第二式,并利用(6.121)式的第一式,可求得"耗散结构解"为

$$\psi_{\pm}=A\exp\left[-\frac{1}{2b(mD^2)^2}\left(x-2D\frac{\partial S}{\partial x}t\right)^2\right]\cdot\exp(\pm S)\tag{6.122}$$

式中

$$A=\exp\left[\frac{1}{2}\left(1+\frac{\varepsilon^2}{2b}\right)\right]\tag{6.123}$$

可看出,"耗散结构解"(6.122)式由"结构"因子 $\exp\left[-\frac{1}{2b(mD^2)^2}\left(x-2D\frac{\partial S}{\partial x}t\right)^2\right]$和"耗散"因子 $\exp(\pm S)$的乘积组成.值得注意的是,在对数非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程的"耗散结构"解中,其"结构"因子是 Gauss 函数而不是通常的双曲正割函数.同样可看出,对数非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程的 Einstein 过程中的"耗散结构解"的解法同该方程的 de Broglie 过程中(即 Bialynicki-Birula-

Mycielski方程)的"单孤子解"的解法是相似的.这也与 Nelson 将分子 Brown 运动和量子力学放在一起讨论的初衷是一致的.当然,二者之间的相似性同样也只是形式上的.

(3) 讨论

对于"逻辑增长"的 Verhulst 方程,"Schlögl 模型"的反应扩散方程,Lotka-Volterra"弱肉强食"方程,"Oregonator 模型"反应扩散方程,Lorez 方程,Hotelling"人口动力学"方程,2 维"水螅生态学"方程来说,亦有类似的"耗散结构解",其中同样是"结构"因子和"耗散"因子的乘积形态.而带有扩散项"Schlögl 模型"的反应扩散方程和 Brusselator 反应扩散方程这二者的"耗散结构解",则是通过椭圆函数来构造的.这些方程的"耗散结构解"明显不如立方非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程和对数非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程的"耗散结构解"来得漂亮和"苗条".

6.5.2 Bohm 的"量子势诠释"和 Madelung-高林武彦"流体动力学表象"

1. Bohm 的"量子势诠释"

在 de Broglie 过程中,由 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程(6.104)式,可以得到 5.7 节中的 Bohm"量子势诠释"的 Newton 方程

$$m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = m\left[\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}\right] = -\nabla(V+Q) \tag{6.124}$$

式中

$$Q = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2 R}{R} \tag{6.125}$$

就是由 L. de Broglie 首先发现、被 D. Böhm 重新得到的"量子势".

这里有一个问题!众所周知,描述单个非相对论经典粒子的运动方程只能是 Newton 方程,而且 Newton 方程的形式是唯一的.那么,在(6.124)式中这多出来的一项 $-\nabla Q$ 是什么意思?它代表什么?

Bohm 无法解答这个问题,而只能祈灵于"量子势"这一专门名词.换言之,在他的心目中,单个非相对论量子不满足纯粹的 Newton 方程,而只满足带有"量子势"的、修改了的 Newton 方程.什么是"量子势"?Bohm 说不清楚.他曾经说过:"为了理解什么是量子势,你必须再深入,深入到能理解所有的势能是什么.""势能是假设的东西,它用来解释某些事物之间的联系.""什么是重力势能?什么是电磁势能?什么是量子势能?你看,你得解释所有这些力,解释为什么它们作用再粒子上.现在没有人能够做到这一点."看来,Bohm 的处理方法是"不知为不知",显得有点玄妙.许多反对 Bohm 学说的文章,正是以"Bohm 无法解释清楚"这一点作为理由的.

Bohm 的处理方法中存在着一个在 Einstein 和 de Broglie 看来是难以自圆其说

的矛盾,即单粒子假设如何同“量子势诠释”的“非局域性”相协调? 根据 de Broglie 和 Bohm 本人的证明,“量子势”的存在及其形式必然导致“非局域性”.“非局域性”的一个重要表现就是粒子之间的相关(“局域性”的一个重要表现是没有这种“粒子之间的相关性”,它还有两个重要表现是:“粒子的有形性”和“粒子运动速度不能超光速”).一个试图描述单粒子运动的物理学方程竟然“相关”于其他的粒子,这是什么意思?

合理的解释似乎应当是,该运动方程并非描述“单个”粒子的运动,而只能是描述“系综”的运动方程.其中可供选择的,一是流体动力学方程,二是统计力学中的 Langevin 方程或 Fokker-Planck 方程.

量子力学“Copenhagen 诠释”抑或 Bohm 的“量子势诠释”,就是因为企图赋予量子力学 Schrödinger 方程以过多的物理诠释的使命,才使得正统的量子力学似乎变成一门不可思议、琢磨不透、矛盾百出的学科.

Bohm 晚年致力于科学哲学的研究,也许与他对量子力学的“百思不得其解”有关.

2. Madelung-高林武彦“流体动力学表象”

由于“量子势”诠释与流体动力学的连续性方程(5.220)式并不配套,因此正确的诠释是将(6.124)式理解为流体动力学中的 Euler 方程:

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}=-\nabla\left(\frac{V}{m}+h\right)\tag{6.126}$$

式中

$$h=-\frac{\hbar^2}{2m^2}\frac{\nabla^2 R}{R}\tag{6.127}$$

就是 E. Madelung(Z. Phys., 1926, 40:322)和高林武彦(T. Takabayasi, 1919～1999)经常使用的“(等熵的)量子焓”.

E. Madelung 和高林武彦有时候将(6.126)式写成

$$\frac{\partial v_l}{\partial t}+\left(v_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right)v_l=-\frac{\partial}{\partial x_l}\left(\frac{V}{m}\right)+\frac{1}{\rho}\frac{\partial\sigma_{kl}}{\partial x_k}\tag{6.128}$$

式中

$$\sigma_{kl}=\frac{\hbar^2}{2m^2}R^2\frac{\partial^2\ln R}{\partial x_k\partial x_l}\tag{6.129}$$

是所谓的“量子应力”(参阅 5.7 节).

很显然,对整个流场来说,根据 Ehrenfest 定理,“量子应力”的封闭曲面积分应该等于零,所以

$$\left\langle\nabla\left(\frac{\nabla^2 R}{R}\right)\right\rangle=0\tag{6.130}$$

这一等式在高林武彦(T. Takabayasi)的论文(Prog. Theor. Phys., 1952, 8:143)中就

已指出过.

另外，量子态的正交归一性（令 $x_4 = \mathrm{i}ct$），又有

$$\left\langle \nabla\left(\frac{\nabla^2 R}{R}\right)_{t_1} \cdot \nabla\left(\frac{\nabla^2 R}{R}\right)_{t_2} \right\rangle \propto \delta(t_1 - t_2) \tag{6.131}$$

由于(6.130)式和(6.131)式正好与 Langevin 方程中的随机力 $f(t)$所必须满足的条件(6.93)完全一致，因此 Madelung-高林武彦"流体动力学表象"与 Langevin 方程是相通的. 这一最细微部分的令人叹为观止的对应，正是 Nelson 和 de la Pena-Auerhach 工作的第二个十分精致之处.

6.5.3 Nelson 的随机力学

1. 从 Schrödinger 方程到 Langevin 方程

根据以上分析，可以将(6.128)式理解为无阻尼项的 Langevin 方程：

$$m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = -\nabla V + m\boldsymbol{f}(t) \tag{6.132}$$

式中，随机力是

$$\boldsymbol{f}(t) = 2D^2\lambda\,\nabla\left(\frac{\nabla^2 R}{R}\right) = \frac{\hbar^2}{2m^2}\nabla\left(\frac{\nabla^2 R}{R}\right) \tag{6.133}$$

而且随机力 $\boldsymbol{f}(t)$满足条件(6.130)式和(6.131)式.

但必须指出的是，随机力取 $\boldsymbol{f}(t) = 2D^2\lambda\,\nabla\left(\frac{\nabla^2 R}{R}\right)$的形式是过于苛刻了，这其中必然隐藏着尚不为人知的东西.

从逻辑上来说，Schrödinger 方程和 Langevin 方程，都可以从 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程(6.104)式导出，所以它们之间的对应是理所当然的.

2. 从 Schrödinger 方程到 Fokker-Planck 方程

由 Ornstein-Uhlenbeck 过程的 Fokker-Planck 方程与一维定态量子力学 Schrödinger 方程之间的关系，已经知道 Schrödinger 方程与 Fokker-Planck 方程之间是密切相关的. 反过来，由 Langevin 方程与 Fokker-Planck 方程之间的换算关系，也可以从 Schrödinger 方程导出相应的 Fokker-Planck 方程.

设 $\boldsymbol{v}$ 就是平均漂移速度，$\boldsymbol{u}$ 就是渗透速度，并且定义 $\boldsymbol{a}$ 为正向合速度，$\boldsymbol{a}'$为反向合速度：

$$\begin{cases} \boldsymbol{a} = \boldsymbol{v} + \boldsymbol{u} \\ \boldsymbol{a}' = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{u} \end{cases} \tag{6.134}$$

以及 $\boldsymbol{J}$ 为总的几率流密度：

$$\boldsymbol{J} = 2D\left(\nabla S \pm \frac{\nabla R}{R}\right)W \mp D\,\nabla W \tag{6.135}$$

利用守恒方程(6.58)式

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J} = 0 \tag{6.136}$$

可立即得到“前瞻”和“后顾”两个“Kolmogoroff 方程”：

$$\begin{cases} \dfrac{\partial W}{\partial t} + \nabla \cdot (\boldsymbol{a}W) - D\,\nabla^2 W = 0 \\ \dfrac{\partial W}{\partial t} + \nabla \cdot (\boldsymbol{a}'W) + D\,\nabla^2 W = 0 \end{cases} \tag{6.137}$$

其中，“前瞻”“Kolmogoroff 方程”即为 Fokker-Planck 方程.值得注意的是，Fokker-Planck 方程中的几率分布函数 $W(x_k, t)$ 是对应于真实物理场的经典几率，而不像 Schrödinger 方程中的量子几率那样具有“测不准”的性质.

于是，Nelson 和 de la Pena-Auerhach 等人经过一系列缜密的推理，终于建立起经典几率 $W(x_k, t)$ 与量子几率 $\rho = \langle \psi | \psi \rangle$ 之间的严格的对应关系.而且，从(6.135)式和方程(6.137)式可以看出，经典几率 $W(x_k, t)$ 不仅仅与量子波函数的“幅”$R(x_k, t)$ 有关，而且与它的“相位”$S(x_k, t)$ 有关（从而与粒子的平均漂移速度 $\boldsymbol{v} = 2D\,\nabla S$ 有关），而量子几率 $\rho = \langle \psi | \psi \rangle$ 是同波函数的“相位”或速度（或动量）是无关的.这（经典几率 $W(x_k, t)$ 不仅仅与量子波函数的“幅”$R(x_k, t)$ 有关，而且与它的“相位”$S(x_k, t)$ 有关）从另一个侧面反映了经典几率不受 Heisenberg“测不准原理”的制约.

当然，就纯计算而言，求解 Schrödinger 方程要比求解 Fokker-Planck 方程来得简单.

6.5.4 随机力学的物理方面

(1) Nelson 等人工作的主要特色是将量子几率 $\rho = \langle \psi | \psi \rangle$ 换成了经典几率 $W(x_k, t)$，将 Schrödinger 方程换成了 Fokker-Planck 方程，将量子统计方案换成了经典统计方案.

众所周知，量子统计方案和经典统计方案是完全不同的.最主要的区别在于经典统计方案彻底摆脱了测量仪器和测量方法等一系列说不清楚、道不明白的问题.因此在随机力学或量子力学随机诠释中，所有的力学量或态函数都是充分客观的.从这一意义上来说，随机力学是实在论的.

(2) 在量子力学 Copenhagen 诠释中，测量前有“Schrödinger 猫”的问题，测量后有“波包编缩”的问题.但是在随机力学或量子力学随机诠释中，态函数的演化都是因果的.随机力学的这种特征，使得分布函数的时间发展呈现出某种决定论，当然经典概率本身还是非决定论的.

(3) 如果讨论仅仅停留于此，那么随机力学的成功仍只是数学上的和心理上的.为了取得物理上的意义，de Broglie 认为粒子的运动是由于随机关联的亚量子因果性运动真实作用的结果.换言之，为了解释随机力的作用，必须加上隐变量.这种隐

变量，就是作用于粒子的随机关联的亚量子态. de Broglie 认为，如果随机力学正确，那么粒子周围的“真空”就应该是一种“有更深激烈运动背景（当然是协变的）”的亚量子分布. 他提出的这种“空间的更深背景”（或别人所谓的“亚量子水平”、“以太零点涨落”、“隐恒温器”等等），可以视作在其中运动粒子可用热形式交换能量的“热浴”，如同花粉在液体中的 Brown 运动一样. 因此，如果随机力学正确，随机力就应该是运动粒子同周围“亚量子分布”环境交换热能的一种机理的描述.

(4) 在随机力学中也同样存在干涉现象. 一般认为，由于假设了 Markoff 过程的 (6.1)式

$$W(x,t\mid x_0,t_0)=\int_{-\infty}^{+\infty}W(x,t\mid x_1,t_1)W(x_1,t_1\mid x_0,t_0)\mathrm{d}x_1 \quad (t>t_1>t_2)$$

使得干涉现象不再存在. 因为例如对“Thomas Young 双缝实验”来说，(电子自电子枪至屏幕的几率) = (电子自电子枪经狭缝 1 至屏幕的几率) + (电子自电子枪经狭缝 2 至屏幕的几率)，因此不可能有干涉. 但是不能忘记得到这一结论的前提条件是，“电子自电子枪经狭缝 1 至屏幕”与“电子自电子枪经狭缝 2 至屏幕”这两件事互不相关. 然而，在随机力学中并非如此，因为这个前提条件对服从 Fokker-Planck 方程的几率分布 $W(x_k,t)$ 并不成立. 可以直接验证，几率分布 $W(x_k,t)$ 与电子在电子枪至屏幕之间的分布有关，而这种分布涉及 $R(x_k,t)$ 和 $S(x_k,t)$. 同时 $R(x_k,t)$ 和 $S(x_k,t)$ 又与 Schrödinger 方程的解有关，所以必然有干涉现象产生.

(5) “随机力学”或“量子力学随机诠释”与“量子力学 Copenhagen 诠释”之间最大的区别在于，“随机力学”认为“量子涨落”是造成量子现象的原因，是所有理论的起点，而“量子力学 Copenhagen 诠释”则认为“量子涨落”是理论的结果. 在“随机力学”或“量子力学随机诠释”中，粒子并不具有波动性质，干涉现象来自动力学. 因为几率分布与粒子的漂移速度有关，而漂移速度则由 Langevin 运动方程来决定. 此外，概率的观点从一开始就建立在经典统计的框架内.

(6) 可以将“Feynman 路径积分”也纳入随机力学的范畴. “Feynman 路径积分”建立在两个前提条件之上：① 粒子在空间何处出现，由 $\rho=\langle\psi\mid\psi\rangle$ 决定；② 粒子自空间一点 (x_k^0,t^0) 移至另一点 (x_k,t) 的概率是一个路径积分. 可以证明，对随机力学来说，这两条都有对应（可参阅王敏生的文章“随机力学介绍”，物理会刊，台北，1990,12(6):495-501. 王敏生在文章中说：“上面之结果显示 Feynman 路径积分理论包含在随机力学理论之中.”）. 实际上，将 Einstein 过程的 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程（即扩散方程）的 Green 函数（基本解）通过将 $\lambda=-1$ 换成 $\lambda=+1$，并且令 $D=\dfrac{\hbar}{2m}$，得到的就是“Feynman 路径积分”中的“传播子”. 等价地说，“Feynman 路径积分”中的“传播子”是由 Fokker-Planck 方程的解(6.102)式移植过来的.

(7)“量子力学 Copenhagen 诠释”无法计算粒子的运动轨迹，但是“量子力学随机诠释”与“路径积分”一样可以计算粒子的运动轨迹. 而且，由粒子的运动轨迹，可以计算粒子从一点移动到另一点所需的平均时间(这个平均时间是“量子力学 Copenhagen 诠释”所无法计算的，因为在“量子力学 Copenhagen 诠释”中时间仅仅是参数而不是动力学变量). 粒子的“穿隧过程”的一些动力学性质与这个平均时间有关，因此通过随机力学可以计算出粒子穿越“势阱”的时间，从而很容易得到“双势阱”出隧过程的动力学性质，其结果和实验与用 Schrödinger 方程做数值模拟得到的结果完全相符.

(8) 在随机力学的框架下，可以证明，Heisenberg“测不准关系”来自随机运动的统计误差. 而$(\Delta p)(\Delta q)\geqslant\frac{\hbar}{2}$中的$\frac{\hbar}{2}$之值，直接来自 $D=\frac{\hbar}{2m}$. 其详细证明在王敏生的文章“随机力学介绍”中有.(王敏生在文章中说:“从上面的结果可看出，在随机力学的架构中，测不准关系是因为粒子做随机运动，在量度上有统计误差而来，而$\frac{\hbar}{2}$之值则和扩散系数 $D=\frac{\hbar}{2m}$有关.”)

6.5.5 随机力学的其他方面

1. 随机力学的公设体系

“量子力学 Copenhagen 诠释”的五大公设是:

(1) 波函数 ψ 作为态函数及其线性叠加原理和概率解释;

(2) 力学量作为线性 Hermitian(厄密)算符的平均值;

(3) 本征值之一作为测量值;

(4) 时间演化方程是 Schrödinger 方程;

(5) 多粒子系统是全同的.

随机力学或“量子力学随机诠释”的四大公设是:

(1) 分布函数 W 作为态函数及其概率解释;

(2) 力学量(即测量值)是 Markoff 过程的经典统计平均;

(3) 时间演化方程是 Fokker-Planck 方程;

(4) 多粒子系统是全同的.

2. 随机力学的成功之处

随机力学的最成功之处，就是使得统计型的量子力学重新回到统计力学这个大家庭中来.

首先，随机力学用严格的数学演绎证明了态函数的演化相当于“组态空间”中的 Markoff 过程. 因此，量子力学同 Brown 运动一样，都可以用表示经典几率时间演化的 Fokker-Planck 方程来描述. 换言之，随机力学成功地统一了 Brown 运动和量子

力学的基本方程.

其次，随机力学恢复了经典几率和随机过程在量子力学推理中的主导地位. Nelson 的态函数 W 不再是定义于抽象的 Hilbert 空间中的几率波，而的的确确成为演变于具体的物理空间的几率分布函数. 换言之，随机力学严格建立了经典几率同量子几率之间的对应关系.

于是，随机力学达到了三大目标：

(1) 在随机力学中，几率分布函数对应于真实的物理场. 这种物理场仍与系综有关，微观客体以粒子性为主.

(2) 在随机力学中，由于不具有波动性，因此不需要诸如“波包编缩”那样的附加公设.

(3) 在随机力学中，Heisenberg“测不准关系”并不制约一对共轭力学量的同时性，但仍表示与亚量子随机运动有关的测量值之间的误差关系.

3. 随机力学的不足之处

首先，随机力学仍然是“非局域”的. 实际上，无论从“亚量子分布”还是从“以太”的观点来看，随机力都表现出很强的“非局域性”. 而且，随机力的具体形式也表明了这种随机力是全域相关的. 这说明了一点：“非局域性”不可能通过数学变换来消除.

其次，Fokker-Planck 方程并非在所有情况下都是非线性的. 在随机力学中，由线性 Schrödinger 方程导得的 Fokker-Planck 方程表现出明显的线性特征. 这一点同 Einstein 和 de Broglie 的愿望正好相反.

由于随机力学的线性非局域性，它必然与相对论相对立. 即使是形式上的“相对论随机力学”，也还需要对时间变量作出改变成算符的处理.

此外，在随机力学中，动量和能量的定义尚无定论. 因为动量的平均值 $\langle p \rangle$ 与 ∇S 有关而能量的平均值 $\langle E \rangle$ 与 $(-\partial_t S)$ 有关，但 ∇S 和 $(-\partial_t S)$ 显然不能作为动量和能量的定义，因为随机运动本身就有涨落.

这些都是尚待解决的问题.

随机力学的有关问题，还可参阅沈惠川的文章“量子力学随机诠释的数学结构和物理学特征”(《自然杂志》，1995，17(3)，152-156).

6.6　涨落-耗散定理

6.6.1　Brown 运动所对应的条件几率 $P_2(v_0 | v)$

将 Langevin 方程(6.91)式改写成

$$m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{\kappa}\boldsymbol{v}+\boldsymbol{F}(t) \tag{6.138}$$

式中，κ 为移动系数. $\boldsymbol{F}(t)$为稳定的 Gauss 型无规力，且

$$\begin{cases}\langle\boldsymbol{F}(t)\rangle=0\\ \langle\boldsymbol{F}(t_1)\boldsymbol{F}(t_2)\rangle=D\delta(t_1-t_2)\end{cases} \tag{6.139}$$

因为 Langevin 方程(6.138)式是线性方程，所以 $\boldsymbol{v}$ 和$\boldsymbol{F}(t)$也都是稳定的 Gauss 型的.

Langevin 方程(6.138)式的积分是

$$\boldsymbol{v}(t)=\exp\left(-\frac{t}{m\kappa}\right)\left[\boldsymbol{v}_0+\frac{1}{m}\int_0^t\boldsymbol{F}(t_1)\exp\left(-\frac{t_1}{m\kappa}\right)\mathrm{d}t_1\right] \tag{6.140}$$

式中 $\boldsymbol{v}_0=\boldsymbol{v}(0)$.

取(6.140)式的系综平均，有

$$\langle\boldsymbol{v}(t)\rangle=\boldsymbol{v}_0\exp\left(-\frac{t}{m\kappa}\right) \tag{6.141}$$

和

$$\begin{aligned}\langle v^2(t)\rangle&=\exp\left(-\frac{2t}{m\kappa}\right)\left[v_0^2+\frac{1}{m^2}\int_0^{t_1}\int_0^{t_2}\langle\boldsymbol{F}(t_1)\boldsymbol{F}(t_2)\rangle\exp\left(-\frac{t_1+t_2}{m\kappa}\right)\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2\right]\\&=v_0^2\exp\left(-\frac{2t}{m\kappa}\right)+\frac{D\kappa}{m}\left[1-\exp\left(-\frac{2t}{m\kappa}\right)\right]\end{aligned} \tag{6.142}$$

因为根据条件几率 $P_2(x_0\,|\,x)$的定义，这两个系综平均应该是

$$\begin{cases}\langle\boldsymbol{v}(t)\rangle=\int\boldsymbol{v}P_2(\boldsymbol{v}_0\,|\,\boldsymbol{v})\mathrm{d}\boldsymbol{v}\\ \langle v^2(t)\rangle=\int v^2P_2(\boldsymbol{v}_0\,|\,\boldsymbol{v})\mathrm{d}\boldsymbol{v}\end{cases} \tag{6.143}$$

将(6.141)式、(6.142)式与(6.143)式相比较，得到条件几率应是

$$P_2(\boldsymbol{v}_0\,|\,\boldsymbol{v})=\left(\frac{1}{2\pi\sigma^2\xi}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left[-\frac{(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_0\eta)^2}{2\sigma^2\xi}\right] \tag{6.144}$$

式中

$$\begin{cases}\sigma^2=\dfrac{D\kappa}{m}\\ \xi=1-\eta^2\\ \eta=\exp\left(-\dfrac{t}{m\kappa}\right)\end{cases} \tag{6.145}$$

6.6.2 Brown 运动所对应的几率分布 $W_1(\boldsymbol{v})$

对(6.144)式取 $t\to\infty$时的极限，有

$$\lim_{t\to\infty}P_2(\boldsymbol{v}_0\mid\boldsymbol{v})=\left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{mv^2}{2D\kappa}\right)\tag{6.146}$$

根据条件几率的定义，有

$$\begin{cases}W_2(x_1,t_1\mid x_2,t_2)=W_1(x_1,t_1)P_2(x_1,t_1\parallel x_2,t_2)\\W_3(x_1,t_1\mid x_2,t_2\mid x_3,t_3)=W_2(x_1,t_1\mid x_2,t_2)P_3(x_1,t_1\mid x_2,t_2\parallel x_3,t_3)\\\cdots\end{cases}\tag{6.147}$$

因此条件几率 $P_2(\boldsymbol{v}_0\mid\boldsymbol{v})$ 与几率分布 $W_1(\boldsymbol{v})$ 有确定的关系. 对于 Markoff 过程来说，还应有

$$W_2(x_2,t_2\mid x_3,t_3)=P_3(x_1,t_1\mid x_2,t_2\parallel x_3,t_3)\tag{6.148}$$

即：若已知在 t_2 时刻的状态，则在 t_2 时刻之前的一切，都被抹去了.

从(6.146)式可以看出，当粒子经过多次碰撞后，其条件几率已与初始速度 $\boldsymbol{v}_0$ 无关. 于是，长时间的条件几率就等于 Kolmogoroff 的几率分布：

$$\lim_{t\to\infty}P_2(\boldsymbol{v}_0\mid\boldsymbol{v})=W_1(\boldsymbol{v})\tag{6.149}$$

从而

$$W_1(\boldsymbol{v})=\left(\frac{m}{2\pi D\kappa}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{mv^2}{2D\kappa}\right)\tag{6.150}$$

6.6.3　涨落-耗散定理

若 Brown 粒子像气体分子一样遵守 Maxwell 速度分布律，即

$$W_1(\boldsymbol{v})=\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{1}{2}\beta mv^2\right)\tag{6.151}$$

则对比(6.150)式和(6.151)式后，就得到

$$D=\frac{1}{\beta\kappa}=\frac{k_BT}{\kappa}\tag{6.152}$$

于是，(6.152)式确定了(6.139)式中的 D. 即

$$\langle\boldsymbol{F}(t_1)\boldsymbol{F}(t_2)\rangle=\frac{k_BT}{\kappa}\delta(t_1-t_2)\tag{6.153}$$

上述(6.153)式的等号左边是随机力 $\boldsymbol{F}(t)$ 的涨落，等号右边的 $\frac{1}{\kappa}=\eta=6\pi\mu a$ 来自黏滞力即摩擦力，而摩擦力是耗散力. 因此(6.153)式将涨落与耗散联系了起来，故命名为“涨落-耗散定理”.

“涨落-耗散定理”指出了：耗散或时间不可逆性来自涨落之间的相关.

(6.152)式见之于 Uhlenbeck 和 Orenstein 的论文(Phys. Rev.，1930，36：823).

讨论：

(1) 条件几率(6.144)式是下列 Fokker-Planck 方程的解：

$$\frac{\partial W_2}{\partial t} = \frac{1}{m\kappa}\frac{\partial(v_k W_2)}{\partial v_k} + \frac{D}{m^2}\frac{\partial^2 W_2}{\partial v_k \partial v_k} \tag{6.154}$$

(2) 由 $W_1(\boldsymbol{v})$和$P_2(\boldsymbol{v}_0|\boldsymbol{v})$之间的关系(6.149)式,可以计算出 $P_2(\boldsymbol{v}_0|\boldsymbol{v})$. 从而证明了 Langevin 方程(6.138)式确实是符合(满足 Smoluchowski 关系的)Markoff 过程的物理学方程.

(3) "涨落-耗散定理"不仅仅适用于 Brown 运动,它还有更一般性的应用.

习 题

【题 6.1】 已知:一维线性 Fokker-Planck 方程为

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \gamma\frac{\partial}{\partial x}(xW) + \frac{D}{2}\frac{\partial^2 W}{\partial x^2}$$

求证:一维线性 Fokker-Planck 方程的解是

$$\begin{cases} W(x,t) = \sqrt{\dfrac{\gamma}{2\pi D}}\exp\left(-\dfrac{\gamma}{2D}x^2\right) \\ W(x_1,t_1|x_2,t_2) = \sqrt{\dfrac{\gamma}{2\pi D[1-\exp(-2\gamma\tau)]}}\exp\left[-\dfrac{\gamma(x_2 - x_1\exp(-\gamma\tau))^2}{2D(1-\exp(-2\gamma\tau))}\right] \end{cases}$$

【题 6.2】 已知:Langevin 方程为

$$m\ddot{x} = mf(t) - \eta\dot{x}$$

求证:Langevin 方程的解是

$$x = x_0 + \frac{mv_0}{\eta}\left[1 - \exp\left(-\frac{\eta}{m}t\right)\right] + \int_0^t \mathrm{d}t' f(t')\int_t \exp\left[-\frac{\eta}{m}(\tau - t')\right]\mathrm{d}\tau$$

式中 x_0 和 v_0 是积分常数.

【题 6.3】 已知:Einstein 过程的立方非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程为

$$\mp 2mD\frac{\partial\psi_\pm}{\partial t} = (2mD^2\nabla^2 + G + g\psi_+\psi_-)\psi_\pm$$

求证:Einstein 过程的立方非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程的精确解是

$$\psi_\pm = \sqrt{\frac{2}{g}}\varepsilon\,\mathrm{sech}\left[\sqrt{\frac{1}{2m}}\frac{\varepsilon}{D}\left(x - 2D\frac{\partial S}{\partial x}t\right)\right]\cdot\exp(\pm S)$$

【题 6.4】 已知:Einstein 过程的对数非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程为

$$\mp 2mD\frac{\partial\psi_\pm}{\partial t} = (2mD^2\nabla^2 + G + b\ln(\psi_+\psi_-))\psi_\pm$$

求证:Einstein 过程的对数非线性 Nelson-de la Pena-Auerhach 方程的精确解是

$$\psi_\pm = A\exp\left[-\frac{1}{2b(mD^2)^2}\left(x - 2D\frac{\partial S}{\partial x}t\right)^2\right]\cdot\exp(\pm S)$$

式中

$$A = \exp\left[\frac{1}{2}\left(1+\frac{\varepsilon^2}{2b}\right)\right]$$

【题6.5】 已知："逻辑增长"的Verhulst方程为

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = au - \frac{1}{c}u^2$$

式中

$$\begin{cases} a = \beta N - b \\ c = \dfrac{1}{\beta} \end{cases}$$

求："逻辑增长"的Verhulst方程的"耗散结构"解.

答：

$$u = \frac{ac}{2}\exp\left(\frac{a}{2}t\right)\mathrm{sech}\left(-\frac{a}{2}t\right)$$

【题6.6】 已知："Schlögl模型"的反应扩散方程为

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = -\frac{a}{2}u + \frac{a}{2}u^3$$

（其一般形式是$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = b_0B - b_1u + b_2Au^2 - b_3u^3$）.

求："Schlögl模型"的反应扩散方程的"耗散结构"解.

答：

$$u = \frac{\sqrt{2}}{2}\exp\left(-\frac{a}{4}t\right)\mathrm{sech}^{\frac{1}{2}}\left(\frac{a}{2}t\right)$$

【题6.7】 已知：Lotka-Volterra"弱肉强食"方程为

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = a_1u - b_1uv \\ \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = -a_2 + b_2vu \end{cases} \quad (若\ a_1 + a_2 = 0)$$

求：Lotka-Volterra"弱肉强食"方程的"耗散结构"解.

答：

$$\begin{cases} u = -\dfrac{a_1}{2b_2}\exp\left(-\dfrac{a_1}{2}t\right)\mathrm{sech}\left(\dfrac{a_1}{2}t\right) \\ v = -\dfrac{a_2}{2b_1}\exp\left(-\dfrac{a_2}{2}t\right)\mathrm{sech}\left(\dfrac{a_2}{2}t\right) \end{cases}$$

【题6.8】 已知："Oregonator模型"反应扩散方程为

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = \dfrac{1}{a}(u + v - uv - mu^2) \\ \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = a(-v - vu + nw) \\ \dfrac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t} = b(u - w) \end{cases}$$

求："Oregonator 模型"反应扩散方程当$\begin{cases} m = 2a^2 + 1 \\ n = 0 \end{cases}$时的"耗散结构"解.

答：

$$\begin{cases} u = -\dfrac{1}{2}\exp\left(-\dfrac{a}{2}t\right)\operatorname{sech}\left(\dfrac{a}{2}t\right) \\ v = \dfrac{1+a^2}{2}\exp\left(-\dfrac{a}{2}t\right)\operatorname{sech}\left(\dfrac{a}{2}t\right) \\ w = b\exp(-bt)\displaystyle\int u\exp(bt)\,\mathrm{d}t \end{cases}$$

【题 6.9】 已知：Lorez 方程为

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = m(v-u) \\ \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = nu - v - wu \\ \dfrac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t} = -bw + uv \end{cases}$$

求：Lorez 方程当$\begin{cases} m = \dfrac{1}{2}b \\ n = 1 - \dfrac{1}{9b}(b+2)^2 \end{cases}$时的"耗散结构"解.

答：

$$u = \mathrm{i}\,\frac{b+2}{6}\exp\left(-\frac{b+2}{12}t\right)\operatorname{sech}\left(\frac{b+2}{12}t\right)$$

而

$$\begin{cases} v = u + \dfrac{2}{b}\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} \\ w = \dfrac{1}{b}u^2 \end{cases}$$

【题 6.10】 已知：Hotelling"人口动力学"方程为

$$\frac{\partial u}{\partial t} = A(1-u)u + \nabla^2 u$$

求：Hotelling"人口动力学"方程当 $A<0$ 时的"耗散结构"解，其中

(1) 定态问题；

(2) 无扩散问题.

答：(1) 当 $A<0$ 时的定态问题，有(取 $A=-1$)

$$u = \frac{3}{2}\operatorname{sech}^2\left(\frac{1}{2}x\right)$$

(2) 当 $A<0$ 时的无扩散问题，有(取 $A=-1$)

$$u = \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{1}{2}t\right)\operatorname{sech}\left(\frac{1}{2}t\right)$$

当按真实情况 $A>0$ 时，"耗散因子"$\exp\left(-\dfrac{1}{2}t\right)$变成"膨胀因子"$\exp\left(\dfrac{1}{2}t\right)$.

附录 A　平衡态 Maxwell-Boltzmann 统计

A.1　平衡态统计力学最初使用的公设

平衡态统计力学最初使用的公设适用于 Maxwell-Boltzmann 统计和 Darwin-Fowler 统计.这些公设共有 5 个.

A.1.1　一些相关的概念

1. 粒子

在统计力学中被统计的对象.真实粒子如分子、原子、电子等,虚拟粒子(为适应统计方案而虚构的"粒子")如"声子"、"磁偶极子"(可能还有"光子")等.

2. 系统

在 Maxwell-Boltzmann 统计和 Darwin-Fowler 统计中,系统由物理上无"显关联"的粒子所组成.

3. 关联

粒子之间的相互作用被称为"关联"."关联"是粒子系统的一般特征."关联"分为"隐关联"和"显关联"两种.必须指出的是,这里所说的"关联",并非某些统计力学教科书中以"耦合常数"的大小来定义的所谓"耦合"(在这些教科书中将"耦合"与"关联"两种不同的概念混用).在这些教科书中的所谓"弱关联"(其实是"弱耦合")和"强关联"(其实是"强耦合"),实际上都属于本书所说的"显关联".

(1) 隐关联

将粒子作为"质点"处理时,若其 Hamiltonian 中不含"相互作用势能"项,则此种关联被称为"隐关联".理想气体中的各分子之间就是"隐关联"的."隐关联"意味着"近独立".由此可知,在 Maxwell-Boltzmann 统计和 Darwin-Fowler 统计中,无"相互作用势能"的"隐关联"粒子就是"近独立"的粒子.

(2) 显关联

将粒子作为"质点"处理时,若其 Hamiltonian 中含有"相互作用势能"项,则此种关联被称为"显关联".非理想气体(或"真实气体")中的各分子之间含有"相互作用势能"因而就是"显关联"的.

4. μ 空间

又被称为"粒子(分子)空间",由3维广义坐标 q_k 和3维广义动量 $p_k(k=1,2,3)$ 组成的6维"相空间".

A.1.2 五大公设

1. 大数公设

若处于 μ 空间中的被研究的粒子总体的数量特征是由大量相互独立的随机变量构成的,而每个变量对总体的影响都相对地比较小,则大量随机变量的平均效果是变量的个别影响将相互抵消,使得总体显示出整体的共同作用,并且其总体数量特征具有稳定性.

须要说明的是:

(1) 只有当具有某种现象的足够多数量的粒子汇总综合在一起的时候,现象的总体规律才能显示出来.因此,只有从大量现象的总体中才能研究出现象的规律性.

(2) 现象的总体性规律,通常是以平均数的形式表现出来的.

(3) 所研究的现象总体包含的粒子数越多,平均数也就越能正确地反映出这些现象的规律性.

(4) 各粒子的共同倾向决定了平均数的水平,各粒子对于平均数的涨落则由于足够多数量的粒子汇总综合的结果而相互抵消并趋于消失.

大数公设是统计结果之所以可靠的必要条件.

2. 全同性公设

被研究的总体中的各粒子必须全同.

全同性公设系指,不可能辨认出全同粒子中的任何一个,因为它们之间没有任何区别.这也是微观单位不同于宏观物体的一个重要特征.全同性公设还意味着不可能给任何一个粒子刻上独特的标记,因而也不可能进行跟踪的含义.

然而,如果系统的运动规律服从量子力学,则"粒子的全同性"与在运动规律服从经典力学的情况有所不同.若记 N 个全同粒子所组成的系统的量子力学波函数为

$$\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)$$

于是交换第 i 个和第 j 个粒子后的波函数为

$$\psi(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N)$$

由于它们描述同一量子态,因此应有

$$\psi(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N)=\lambda\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N) \tag{A.1}$$

式中 λ 为一常数.将它们再交换一次,有

$$\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)=\lambda^2\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N) \tag{A.2}$$

于是

$$\lambda^2=1 \quad 或 \quad \lambda=\pm 1 \tag{A.3}$$

即

$$\psi(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N)=\pm\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N) \tag{A.4}$$

由此可知,任意交换一对粒子,全同粒子系统波函数或者保持不变(对称波函数),或者改变符号(反对称波函数).实验证明,全同粒子系统波函数的交换性与粒子的自旋有确定的关系.自旋为整数的粒子,其波函数是对称的,这种粒子被称为"Bose 子".自旋为半整数的粒子,其波函数是反

对称的，这种粒子被称为“Fermi 子”. 波函数的反对称性是“Pauli 不相容原理”的要求.“Pauli 不相容原理”系指：不可能有两个（或更多个）粒子同时处在同一量子态. 从而可见，“Fermi 子”服从“Pauli 不相容原理”，而“Bose 子”则不然.

3. 等几率公设

当一个孤立系统处于平衡态时，粒子处在任一与宏观条件相一致的微观运动状态的几率相等.

设粒子的状态数为 Ω，则“等几率公设”说的是：发现该系统处在此 Ω 个状态中某一个特定的状态上的几率是

$$\text{几率} = \frac{100\%}{\Omega} \tag{A.5}$$

李政道认为，等几率公设“是统计力学平衡态的唯一基本假设”，“这个假设是任何统计问题所通用的. 因此，它是一个相当普遍、自然的假设.”

等几率公设是先验的，它之所以成立是因为没有反例. 著名统计力学家马上庚先生对此曾作过一番评论：“一种说法是：这几率是代表观测者的知识. 他对物体知道得越多，则几率分布越集中. 这种说法显然不合适. 物体的运动和观测者的心理状态不该有关系. 照这种说法，不同的人看同样的物体时，就必须说这些人的知识完全一样. 这说法难以接受.”“另一说法是：这几率代表实验的结果，代表实验量出的知识. 这表面上看来比上一说法合理，‘实验’这名词给人一种客观的印象. 但这说法和上一说法大同小异. 问题是：什么实验？要做多少实验才够？或曰：‘宏观实验’、‘可能做到的实验’. 这答案不对的……有时每一个原子的位置都得算是已知. 这是可能做到的吗?”“统计力学文献中讨论的‘实验’，往往和真的实验没有什么关系.”“文献中的一大弱点，就是把活动范围，或平衡态的几率分布，看作是理所当然的为已知……这种看法，可以说是研究气体留下来的习惯……这习惯对分析统计力学的根源，是一大障碍.”因此，马上庚认为，“这‘几率’的意义，非常不清楚.”

由于这些原因，等几率公设只能算是先验的.

4. 遍历性公设

孤立系统从任一初始运动状态出发，经过足够长的时间，可以到达能量曲面上的任一微观运动状态. Boltzmann 的“遍历性公设”(ergodic)有时被译成“各态历经公设”. 与 Boltzmann 相仿，Maxwell 引入了“路径的连续性”(continuity of path)的假定.

遍历性的目的，是为了证明物理量的长时间平均等于其大尺度平均. 因为一个物理量的观测值就是该物理量在有限时间内的平均值；而统计力学中在理论上可计算的仅仅是这个物理量在大尺度内的平均值. 因此，Maxwell-Boltzmann 统计和 Darwin-Fowler 统计需要遍历性公设.

轨迹的遍历性，一直是力学中的一个大问题. 许多数学家致力于证明某些模型的遍历性，但都没有好结果. 现在知道，在一般情况下，遍历性并不成立. 但是，H. Poincare(1854～1912)和 P. Ehrenfest(1880～1933)等人后来证明了一种“准遍历性”：经过足够长的时间，可以“无限接近”能量曲面上的任一微观运动状态. 按照 Poincare 的“准遍历性”，可以有以下结果：

(1) 所有总能量相同但初始条件不同的运动，它们在能量曲面上的路径是相同的.

(2) 对总能量相同的各种运动来说，任何力学量的长时间平均都相同.

(3) 所有能量守恒的系统，其真实运动的路径必定在能量曲面上.

(4) 一个力学量的长时间平均就是它趋于热力学平衡态之值.

(5) 力学量 O 的长时间平均 $\bar{O}$,等于其大尺度平均 $\langle O\rangle$ 即

$$\bar{O} = \langle O\rangle \tag{A.6}$$

von Neumann 和 Birkhoff 等数学家后来严格地证明了,即使"遍历性公设"是"肯定地不正确的",但"力学量的长时间平均"等于"力学量的微正则系综上的平均"仍是"必然满足的".

从原理上来说,遍历性公设企图解决自然过程的不可逆性的起源问题.对一个孤立的力学系统而言,如果系统是保守的,则其微观运动必然是可逆的;但根据热力学第二定律,整个系统的宏观过程将呈现出不可逆性.这其中的演变过程一直是人们希望搞清楚的.

由于严格说来,Boltzmann 的遍历性公设并不成立,Boltzmann 本人也从未试图去证明这样的定理(Rosenthal 和 Plancherel 曾各自独立地试图证明过),因而当时就受到 Zermelo 的攻击.他的一整套理论,包括 H 定理,也都被 Loschmidt 等人怀疑.按照马上庚先生的说法:"这想法是错的,因为这无限长的时间必须比 $o(e^N)$ 长很多,而一般观测时间为 $o(1)$.要使任何一变数的时间平均等于其范围平均,是一苛刻的要求."Boltzmann 在遍历性公设上的错误直到 Gibbs 时代也没有被纠正.N. Wiener 在其名著《Cybernetics》(The MIT Press and John Wiley & Sons, Inc. 1961;中译本《控制论》,科学出版社,1963)中说道:"在 Gibbs 的统计力学中,时间平均和相平均两者都有.Gibbs 企图证明这两种类型的平均在一定意义上是相同的,这是很高明的想法.就 Gibbs 想到这两种平均是有关的这个观念说,他是完全正确的.但就他企图用来证明这种关系的方法说,他就整个地毫无挽救地错了……一直到 1930 年初,Koopman、von Neumann、Birkhoff 这一群数学家才最后建立起了 Gibbs 统计力学的真正基础.""Gibbs 本人曾经想到,对于一个所有的不变量都被作为多余坐标而消去的系统,相空间中所有各点的运动路径几乎都通过这个空间中的全部坐标.他把这个假说叫做各态历经假说,这个名词是由希腊字 ἔργον(工作)和 ὁδός(路径)来的.但问题首先是,正如 Plancherel 和其他一些人指出的,这个假说在任何实际场合都不成立.没有一条可微分的路径能够盖满平面上的一块面积,即使这条路径有无限长.Gibbs 的追随者们,也许最后包括 Gibbs 本人,都隐约看到了这点,因而他们用准各态历经假说来代替这个假说.准各态历经假说只是说,在时间的进程中,系统一般地几乎通过由已知不变量决定的相空间区域上的每一点.证明这个假说并没有什么逻辑上的困难,只不过用它来得到 Gibbs 的结论显得十分不够罢了,因为它没有涉及系统在每一点近旁所耗费的相对时间.""可以这样说,Gibbs 没有充分估计到它们的哲学价值.和他同时代人 O. Heaviside 一样,Gibbs 也是一个物理-数学上的敏感常常超过逻辑上的敏感的科学家,他一般是正确的,但常常不能解释为什么他是正确的,也不能解释他如何能正确."

提出用"准各态历经"或"准遍历性"来代替"遍历性公设"的,首先是 Ehrenfest 夫妇.E. Fermi 曾现实地表明:"力学系统中相当广泛的一类是'准遍历性'的."

5. Boltzmann 的熵公设

以 S 表示熵,W 表示状态的热力学几率或可能性,将 Boltzmann 常数用 k_B 表示(实际上 Boltzmann 常数 k_B 并非 Boltzmann 导出的,而是 Planck(M. Planck,1858~1947)在 1900 年他的"辐射定律"中引入的,因此 Smekal(1926)和 Meissner(1951)建议将 k_B 称作"Boltzmann-Planck 常数"),则有(被称为"Planck 公式")

$$S = k_B \ln W \tag{A.7}$$

上述 Boltzmann 的熵公设将熵的"加性"与状态的几率或可能性的"乘性"巧妙地联系起来,即若

$$W = W_1 W_2 \tag{A.8}$$

则

$$S = S_1 + S_2 \tag{A.9}$$

当然反过来也对.

在 1877 年 10 月一篇题名为“热的力学理论第二定律和几率计算或与热平衡有关的几个定律”的文章中，Boltzmann 说：“大多数情况下，初始状态也许是几率极小的状态.系统由此向更大几率的状态过渡，最后达到最可几的状态，即热平衡态.若把这个观点试用于热力学第二定律，则通常称为熵的这个量等同于这里所讨论的状态发生的几率.”所以，“我们的主要目的不只限于热平衡状态，还在于研究概(几)率论定理与第二定律的关系.”

Boltzmann 当时认为熵与“可置换性”(配容数的对数)等价.他说：“人所共知，当一个物体系统经历纯粹可逆的变化，系统的总熵保持不变.相反，如果在系统经历的变化中，有些是不可逆的，它的熵就必然要增加……由于上述关系，对于物体集合的可置换性的测度 $\sum\Omega$ 也同样如此.因此，在热力学平衡态，除了一个常数因子外，这一可置换性测度量与熵相一致，但即使在每个不可逆的过程中，当它连续增加时，也有意义.”“人们即刻可演绎出两个论断：第一个说的是一个物体系统经历了几个变化，其中至少有一些是不可逆的……如果在过程的开始和结束，都证明系统处于热力学平衡态，这一系统的总的熵能立刻计算出来.在两种情形中，它都等于可置换性测度的$\frac{2}{3}$.因此，这第一个论断表达的是：在系统经历了变化后，总的熵始终要大于初始值.当然，可置换性测度也同样如此.第二个论断说的是一种气体，它经历了一个变化，其中初态和终态都并非必然是热力学平衡的，因此人们无法计算初态和终态的熵，但人们总是能计算我们称之为可置换性测度的这个量，而这里再一次它的最终的值必然大于起始值.人们同样可以证实，最后这个论断能毫无困难地推广到由几种气体组成的系统，推广到多原子分子系统和在外力作用下的系统.”对于 Boltzmann 所提到的归一化因子$\frac{2}{3}$，传记作家 Carlo Cercignani 认为是 Boltzmann 未能区分内能与温度的缘故($E=\frac{3}{2}Nk_B T$；由本书可知系数$\frac{3}{2}$中的 2 和 3，分别是“非相对论”和“3 维空间”的标记).

Boltzmann 的熵公式现在刻在他的墓碑上.汤川秀树认为，Boltzmann(将热力学熵与配容数的对数联系起来的)熵公式，与 Newton(将力与物体运动的加速度联系起来的)第二定律和 Einstein(将物体的能量-动量张量与时空度规联系起来的)场方程，是迄今为止人类智慧最杰出的 3 个典范.

根据 W. Ebeling 的说法，第一个想到几率的对数的，是数学家 A. de Moivre(1667～1754).在信息论中，C. E. Shannon(1916～　)也提出了一个与 Boltzmann 熵公式类似的公式.据说他说过是 J. von Neumann(1903～1957)建议用“信息熵”这个名称的，因为它看上去像是热力学熵的计算公式，而且“反正没有人知道熵是什么”.

在以上 5 条基本公设中，前 3 条属于数理统计学，后 2 条才真正是统计力学所特有的.

A.2　平衡态 Maxwell-Boltzmann 统计的基本方案

先来看一个经典力学中的例子.在质点组力学问题中，质点位矢 $\boldsymbol{r}_k$ 的加权平均(权重为质量

m_k)成为"质心".所以,质心的位矢 $\boldsymbol{r}_C$ 为

$$\boldsymbol{r}_C = \frac{\sum_k m_k \boldsymbol{r}_k}{m} \tag{A.10}$$

其中

$$m = \sum_k m_k \tag{A.11}$$

为总质量.

在(A.10)和(A.11)两式中,如果每个位矢 $\boldsymbol{r}_k$ 处的所谓"质点"的质量 m_k 都等于单位质量 m_0 的 n_k 倍,则有

$$\boldsymbol{r}_C = \frac{m_0 \sum_k \boldsymbol{r}_k n_k}{m} \tag{A.12}$$

其中

$$m = m_0 \sum_k n_k \tag{A.13}$$

于是

$$\boldsymbol{r}_C = \langle \boldsymbol{r}_k \rangle = \frac{\sum_k \boldsymbol{r}_k n_k}{\sum_k n_k} \tag{A.14}$$

式中,系列 $\{n_k\}$ 被称为"分布",而 $\frac{n_k}{\sum_k n_k}$ 被称为"统计几率".

在统计力学中,与熵 S 相联系的是"状态的热力学几率或可能性" W;在"系统理论"("近独立子系"的简称)中,当系统是由全同粒子组成时,"状态的热力学几率或可能性" W 也可以用能量壳层 $\varepsilon = E$ 所包围的体积,即能量小于 ε 的"微观状态数"(被简称为"状态数"或"配容数") Ω 来描述.尽管 W 与 Ω 在一般情况下是完全不同的物理概念,但在"系统理论"的统计力学中用以计算熵 S 时却没有什么差别.

必须立即指出的是,"分布"(即"粒子数按能量的分布",或者"粒子数按动量的分布",或者"粒子数按速度的分布"等等的简称)和"状态数"是两个完全不同的概念.在考虑"状态数"时,还必须顾及在每一个能级上 n_l 个粒子占据其 g_l 个量子态的方式(g_l 被称为"简并度").因此,一个"分布" $\{n_l\}$ 往往有好几种"状态数".

对于"Boltzmann 系统"、"Bose 系统"(S. N. Bose,1894～1974)和"Fermi 系统"(E. Fermi,1901～1954)来说,"状态数" Ω 是不同的.

在有些统计力学教科书中,将"Boltzmann 系统"、"Bose 系统"和"Fermi 系统"所对应的统计分别称为"Boltzmann 统计"、"Bose 统计"和"Fermi 统计". D. ter Haar 认为,这"可能含有使用不同的统计方法的意思.但事实却不是这样.因此,为了减少混淆,最好还是说'Boltzmann 公式','Bose 公式'或者'Fermi 公式'.然而,以上的专门术语已经使用得那样广泛,何况它们似乎没有什么严重误解的危险,所以我们也将继续沿用."

当然,在另一些统计力学教科书中,也有将"Boltzmann 公式","Bose 公式"或者"Fermi 公式"称为"Maxwell-Boltzmann 分布","Bose-Einstein 分布"或者"Fermi-Dirac 分布"的."Maxwell-Boltzmann 分布"这个名词是 G. H. Bryan 于 1894 年在牛津的不列颠协会上宣读论文时提出的,但

其实质内容则是 Boltzmann 于 1871 年导出的."Bose-Einstein 分布"是 Bose 于 1924 年将黑体辐射当作光子气体来处理,并应用与经典的"Boltzmann 公式"稍为不同的方法首先引入的. Einstein 翻译了他的论文,并作了如下的批注:"按我的看法,Bose 关于 Planck 公式的推导关系到一个重要的进展.这里所使用的方法还可能给出理想气体的量子理论,我打算在别处论证这个理论."同年,Einstein 发表了"Bose-Einstein 统计"在理想气体中的应用.在 1925 年的第二篇论文中,Einstein 根据分子的不可分辨性透彻地揭示了这种新的统计法与经典的"Maxwell-Boltzmann 统计法"之间的根本区别,而且发现了"Bose-Einstein 凝聚"现象."Fermi-Dirac 分布"是 Fermi 首先于 1926 年发现的,稍后 Dirac 也发现了它(为此,由于首创权,Dirac 还向 Fermi 致歉)."Bose-Einstein 统计"和"Fermi-Dirac 统计"被合称为"量子统计".从发表论文的年代远近可以看出,"量子统计"实际上起始于 Bose.至于为什么有些粒子遵从"Bose-Einstein 统计",而其他一些量子遵从"Fermi-Dirac 统计",其道理是极其深奥的.

A.2.1 Boltzmann 分布、Bose 分布和 Fermi 分布的"状态数"

设系统由粒子数为 N、总能量为 E 的全同近独立的粒子组成,系统容积为 V.

以 ϵ_l 表示粒子在能级 l 处的能量,g_l 表示对应于能级 ϵ_l 的简并度($l=1,2,\cdots$).粒子数 $\{n_l\}$ 与能级 $\{\epsilon_l\}$ 与简并度 $\{g_l\}$ 是一一对应的.根据排列、组合,和粒子之间的可辨别性或不可辨别性,以及 W. Pauli(1900～1958)的"不相容原理",可以得到表 A.1

表 A.1　Boltzmann 分布、Bose 分布和 Fermi 分布的"热力学几率"

	Boltzmann 分布	Bose 分布	Fermi 分布
可辨别性和不可辨别性	粒子可辨别	粒子不可辨别	粒子不可辨别
Pauli 不相容原理	不服从	不服从	服从
排列方式	$g_l^{n_l}$	$\frac{(g_l+n_l-1)!}{n_l!\ (g_l-1)!}$	$\frac{g_l!}{n_l!\ (g_l-n_l)!}$
热力学几率 W	$\frac{N!}{\prod_l n_l!}\prod_l g_l^{n_l}$	$\prod_l \frac{(g_l+n_l-1)!}{n_l!(g_l-1)!}$	$\prod_l \frac{g_l!}{n_l!(g_l-n_l)!}$

在"经典极限条件"

$$\frac{n_l}{g_l} \ll 1 \quad (\text{对所有 } l) \tag{A.15}$$

下,Bose 系统和 Fermi 系统的热力学几率 W_{B-E} 和 W_{F-D} 将近似等于 Boltzmann 系统的热力学几率 $\frac{W_{M-B}}{N!}$.

这种以"派球入盒"计算热力学几率 W 的方法是古典的、没有任何普遍意义的,因而在现代的"系综理论"统计力学中,已不再采用这种方法.

A.2.2 由 Maxwell“最可几理论”推导“Boltzmann 分布”、“Bose 分布”和“Fermi 分布”

1. 通常的处理方法

Maxwell“最可几理论”就是使熵 $S=k_B\ln W$ 为极大的理论(式中 W 是“热力学几率”). 但是这种“极大”是有条件的,被称为“条件极(大)值”. 在平衡态统计力学中,其极值条件是:

(1) 粒子总数 N 不变;

(2) 总能量 E 不变.

即

$$\begin{cases}\sum_l n_l = N \\ \sum_l n_l\varepsilon_l = E\end{cases} \tag{A.16}$$

((A.16)式的“积分形式”对应 $\begin{cases}\int \mathrm{d}N = N \\ \int \varepsilon \mathrm{d}N = E\end{cases}$ 更符合“系综理论”的描述方式. 但在 Maxwell“最可几理论”和 Darwin-Fowler“平均值理论”中,往往用(A.16)式的分立形式,以表示存在“一个一个”的粒子——当然这种想法并不正确!)

在理论物理学中,求某一力学量的条件极值一般是用“Lagrange 未定乘子法”. 在使用“Lagrange 未定乘子法”之前,根据 $S=k_B\ln W$ 先取“热力学几率”W 的对数,然后利用 J. Stirling (1692~1770)的公式:

$$\ln a! = a(\ln a - 1) \quad (a\text{ 是大于 1 的整数}) \tag{A.17}$$

设“Lagrange 未定乘子”为 η(较早的统计力学教科书中用 α,现在改用 η 是为了不致与巨正则系综中的 α_i 相混淆)和 β,取

$$\delta\left[\ln W - \eta\left(N - \sum_l n_l\right) - \beta\left(E - \sum_l n_l\varepsilon_l\right)\right] = 0 \tag{A.18}$$

最后对 Boltzmann 系统、Bose 系统和 Fermi 系统来说有表 A.2:

表 A.2 Boltzmann 分布、Bose 分布和 Fermi 分布

	Boltzmann 系统	Bose 系统	Fermi 系统
可辨别性和不可辨别性	粒子可辨别	粒子不可辨别	粒子不可辨别
Pauli 不相容原理	不服从	不服从	服从
排列方式	$g_l^{n_l}$	$\dfrac{(g_l+n_l-1)!}{n_l!\,(g_l-1)!}$	$\dfrac{g_l!}{n_l!\,(g_l-n_l)!}$
热力学几率 W	$N!\prod_l \dfrac{g_l^{n_l}}{n_l!}$	$\prod_l \dfrac{(g_l+n_l-1)!}{n_l!(g_l-1)!}$	$\prod_l \dfrac{g_l!}{n_l!(g_l-n_l)!}$

续表

	Boltzmann 系统	Bose 系统	Fermi 系统
粒子数按能量的统计分布 n_l	$n_l = g_l \cdot \exp(-\eta - \beta\varepsilon_l)$	$n_l = \dfrac{g_l}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_l) - 1} = \dfrac{1}{2}\dfrac{g_l \exp\left[-\frac{1}{2}(\alpha + \beta\varepsilon_l)\right]}{\sinh\left[\frac{1}{2}(\alpha + \beta\varepsilon_l)\right]}$	$n_l = \dfrac{g_l}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_l) + 1} = \dfrac{1}{2}\dfrac{g_l \exp\left[-\frac{1}{2}(\alpha + \beta\varepsilon_l)\right]}{\cosh\left[\frac{1}{2}(\alpha + \beta\varepsilon_l)\right]}$

在得到这些"统计分布"之后，还要验证熵是否是"极大"，方法是证明 $\ln W$ 的二次变分小于零. 当然，这3种"统计分布"是经得起考验的.

然而，有3点必须引起注意：

(1) 应用"Stirling近似公式"的前提要求有点苛刻，它所必须满足的条件如 $n_l \gg 1$、$g_l \gg 1$ 等，实际上往往达不到. 这一毛病，只有在系综理论中才会被最后克服.

(2) 在上述3种"统计分布"中，粒子之间不能有相互作用，亦即粒子必须是"近独立"的. 关于这一点，也只有在系综理论中才会被最后克服.

(3) 在经典极限(A.15)式条件下，由于Bose系统和Fermi系统的热力学几率 W_{B-E} 和 W_{F-D} 将近似等于Boltzmann系统的热力学几率 $\dfrac{W_{M-B}}{N!}$，而在求 W 的极值时因子 $\dfrac{1}{N!}$ 不起任何作用，因此在经典极限(A.15)式条件下"Bose分布"和"Fermi分布"将近似等于"Boltzmann分布".

2. Brillouin的统一处理方法

L. Brillouin(1889～1969)将以上3种分布作了统一处理；这种统一性的处理方法，尽管不是实质性的，却也具有启发性的意义. 他假设第一个粒子有 g_l 个排列，第2个粒子有 $(g_l - a)$ 个排列，第3个粒子有 $(g_l - 2a)$ 个排列，第 n_l 个粒子有 $(g_l - (n_l - 1)a)$ 个排列，而 a 的数值预先不作确定. 根据初等数学，其 n_l 个粒子"不可辨别"的排列是

$$g_l(g_l - a)(g_l - 2a)\cdots(g_l - (n_l - 1)a)$$

而其 n_l 个粒子"可辨别"的排列是

$$\frac{g_l(g_l - a)(g_l - 2a)\cdots(g_l - (n_l - 1)a)}{n_l!}$$

于是，热力学概率等于

$$W = \prod_l \frac{g_l(g_l - a)(g_l - 2a)\cdots(g_l - (n_l - 1)a)}{n_l!} \tag{A.19}$$

在极值条件(A.16)式下，求微观状态数(A.19)式的极大，得到其统计分布为

$$n_l = \frac{g_l}{\exp(+\beta\varepsilon_l) + a} = \begin{cases} \dfrac{g_l}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_l) - 1} & (a = -1, \text{Bose 分布}) \\ g_l \exp(-\alpha - \beta\varepsilon_l) & (a = 0, \text{Boltzmann 分布}) \\ \dfrac{g_l}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_l) + 1} & (a = +1, \text{Fermi 分布}) \end{cases} \tag{A.20}$$

式中暂且将Boltzmann分布中的 η 写成 α.

3. 吴大猷先生对Maxwell"最可几理论"的评论

吴大猷先生对Maxwell"最可几理论"的评论是：

(1)“此法隐含一个假设,即分子间无相互作用的,盖必如是,始能将 N 个分子,分布于(一个分子的)6 维相空间.”

(2) 在“计算中,隐含一个假设,即一个分子分配入一个室的几率,是与室之大小成正比的.此假定是谓每相等体积的的室,其先验的几率相等.”

(3)“在上述理论中,其最后结果是和所取的室的大小无关的.我们只要求室不能太小,俾室中仍可容大数目的分子(俾可用 Stirling 近似式).但在量子力学,因为‘测不准原理’,坐标 q 和其共轭动量 p 不可能知道得较下述不等式的限制为准 $\Delta q\Delta p\geqslant\frac{h}{4\pi}$,故相空间的体积单位不能小于 h^3.但这单位之确为 h^3 而非 $\left(\frac{h}{2\pi}\right)^3$ 或其他 $(ah)^3$,则似系宜为经验的结果(见 Sackur-Tetrode 方程式中之化学常数).”(Sackur 早在 1911 年和 Tetrode 在 1912 年,都假设“相空间的体积单位”为 h^3,他们将此由假设所计算出来的“熵公式”应用于饱和蒸汽压与温度之间的关系,得到完全正确的结果并为实验所证实.)

(4)“如我们暂不问量子力学和量子统计,而仍研讨上述的 Boltzmann 统计力学(或称为经典统计),则问题是相空间小室的大小,是否无影响? 此问题的答案,幸而是与小室的大小无关的.”(吴大猷先生还从 Boltzmann 理论出发,对此作了证明.)

【例 A.1】 已知:系统中分子数为 N,理想气体自由膨胀前后的容积分别为 V_1 和 V_2;Planck 公式为 $S=k_B\ln W$,式中 W 为热力学几率.

求:理想气体自由膨胀前后的熵变.

解:设

$$n_1=\frac{V_1}{h^3}$$

$$n_2=\frac{V_2}{h^3}$$

(由于 h^3 在统计结果中没有任何积极意义,因此对上述两式的物理含义不必深究.若要深究,则可不用 h^3 而用其他小容积的符号.)则理想气体自由膨胀前后每个分子落在小体积元 h^3 中的概率分别为$\frac{h^3}{V_1}$和$\frac{h^3}{V_2}$,N 个分子落在小体积元h^3 中的个数分别为 $N\frac{h^3}{V_1}$ 和 $N\frac{h^3}{V_2}$.因此,理想气体自由膨胀前后的热力学几率为

$$W_1=\frac{N!}{\prod\limits_{1}^{n_1}\left(\frac{Nh^3}{V_1}\right)!}=\frac{N!}{\left[\left(\frac{Nh^3}{V_1}\right)!\right]^{n_1}}=\frac{N!}{\left[\left(\frac{Nh^3}{V_1}\right)!\right]^{\frac{V_1}{h^3}}}$$

$$W_2=\frac{N!}{\left[\left(\frac{Nh^3}{V_2}\right)!\right]^{\frac{V_2}{h^3}}}$$

故气体自由膨胀前后的熵分别为

$$\begin{aligned}S_1=k_B\ln W_1&=k_B\left[\ln N!-\frac{V_1}{h^3}\ln\left(\frac{Nh^3}{V_1}\right)!\right]\\&=k_B\left\{N\ln N-N-\frac{V_1}{h^3}\left[\frac{Nh^3}{V_1}\ln\left(\frac{Nh^3}{V_1}\right)-\frac{Nh^3}{V_1}\right]\right\}\end{aligned}$$

$$= Nk_{\mathrm{B}}\ln\left(\frac{V_1}{h^3}\right) + Nk_{\mathrm{B}}\ln N$$

$$S_2 = Nk_{\mathrm{B}}\ln\left(\frac{V_2}{h^3}\right) + Nk_{\mathrm{B}}\ln N.$$

于是,气体自由膨胀前后的熵变是

$$S_2 - S_1 = Nk_{\mathrm{B}}\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

可以看出,本题中的热力学几率与能量或动量、速度等没有直接关系.

【例 A.2】 已知:系统由 N 个独立的粒子组成,每个粒子只有 $\pm\varepsilon_0$ 两个能级;系统的总能量 $\varepsilon = M\varepsilon_0$,$(M = -N,\cdots,N)$.

求:(1) 系统处于宏观态 ε 时的热力学几率;

(2) 系统的总能量 ε 和等容热容量 C_V 与温度 T 的关系.

解:用量子 Boltzmann 统计. 设有 N_- 个粒子处于能量为 $(-\varepsilon_0)$ 的态,有 N_+ 个粒子处于能量为 $(+\varepsilon_0)$ 的态. 因而

$$\varepsilon = M\varepsilon_0 = N_+\varepsilon_0 - N_-\varepsilon_0 = (N_+ - N_-)\varepsilon_0$$
$$N = N_+ + N_-$$

由上述两式,可以解出

$$\begin{cases} N_+ = \dfrac{1}{2}(N + M) \\ N_- = \dfrac{1}{2}(N - M) \end{cases}$$

同时,热力学几率(与能量或动量、速度等没有直接关系)为

$$W = \frac{N!}{N_-!N_+!} = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N - M)\right]!\left[\frac{1}{2}(N + M)\right]!}$$

由上式并利用 Stirling 公式,有

$$S = k_{\mathrm{B}}\ln W = -k_{\mathrm{B}}\left[\frac{N-M}{2}\ln\left(\frac{N-M}{2}\right) + \frac{N+M}{2}\ln\left(\frac{N+M}{2}\right)\right] + Nk_{\mathrm{B}}\ln N$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon_0}\frac{\partial S}{\partial M} = \frac{k_{\mathrm{B}}}{2\varepsilon_0}\ln\left(\frac{N-M}{N+M}\right)$$

当 $M>0$ 或 $\varepsilon>0$ 时 $T<0$,属于非正常系统(被称为"负绝对温度状态"). 在正常系统中 $M<0$,$\varepsilon<0$ 而 $T>0$. 因此

$$\frac{N_-}{N_+} = \frac{N-M}{N+M} = \exp(2\beta\varepsilon_0)$$

即

$$\frac{N_\mp}{N} = \frac{\exp(\pm\beta\varepsilon_0)}{\exp(\beta\varepsilon_0) + \exp(-\beta\varepsilon_0)}$$

于是得

$$\varepsilon = (N_+ - N_-)\varepsilon_0 = -N\varepsilon_0\tanh(\beta\varepsilon_0)$$

$$C_V = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = Nk_{\mathrm{B}}\frac{(\beta\varepsilon_0)^2}{\cosh^2(\beta\varepsilon_0)} = Nk_{\mathrm{B}}\frac{(2\beta\varepsilon_0)^2\exp(2\beta\varepsilon_0)}{[1 + \exp(2\beta\varepsilon_0)]^2}$$

【例 A.3】 已知：自旋为$\frac{1}{2}h$的粒子处于外磁场 B 中时，粒子只有与 B 平行或反平行两个非简并的自旋态，相应的能量为 $\varepsilon_{\uparrow}=-\mu B$，$\varepsilon_{\downarrow}=+\mu B$，系统的内能为 $E=(N_{\downarrow}-N_{\uparrow})\varepsilon$.现有 N 个此类近独立粒子在外磁场中达到平衡，对应的粒子数分别为 $N_{\uparrow}$ 和 $N_{\downarrow}$，$N_{\uparrow}+N_{\downarrow}=N$.

求：(1) $N_{\uparrow}$ 和 $N_{\downarrow}$ 的最可几值(用最可几法)，系统内能与温度之间的关系以及系统的热容量；

(2) 平均总磁矩$\langle M\rangle$；

(3) $\langle(M-\langle M\rangle)^2\rangle$和$\lim\limits_{T\to 0}\langle(M-\langle M\rangle)^2\rangle$.

解：(1) 由 $E=(N_{\downarrow}-N_{\uparrow})\varepsilon$ 和$N_{\uparrow}+N_{\downarrow}=N$ 可得

$$N_{\downarrow}=\frac{N}{2}\left(1+\frac{E}{N\varepsilon}\right)$$

$$N_{\uparrow}=\frac{N}{2}\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)$$

另外，由排列组合知识可得此系统的热力学几率为

$$W(E)=\frac{N!}{N_{\uparrow}!N_{\downarrow}!}=\frac{(N_{\uparrow}+N_{\downarrow})!}{N_{\uparrow}!N_{\downarrow}!}$$

代入 Boltzmann 公式，并利用 Stirling 近似，可得系统的熵为

$$S=k_{\mathrm{B}}\ln W(E)\approx Nk_{\mathrm{B}}\left[\ln N-\frac{1}{2}\left(1+\frac{E}{N\varepsilon}\right)\ln\left(1+\frac{E}{N\varepsilon}\right)-\frac{1}{2}\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\ln\left(1-\frac{E}{N\varepsilon}\right)\right]$$

由此可得

$$\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}=\frac{k_{\mathrm{B}}}{2\varepsilon}\ln\left(\frac{N\varepsilon-E}{N\varepsilon+E}\right)=\frac{k_{\mathrm{B}}}{2\varepsilon}\ln\left(\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}}\right)$$

即

$$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}}=\exp(2\beta\varepsilon)$$

于是得到 $N_{\uparrow}$ 和 $N_{\downarrow}$ 的最可几值为

$$N_{\uparrow}=N\frac{\exp(\beta\varepsilon)}{\exp(\beta\varepsilon)+\exp(-\beta\varepsilon)}=\frac{N}{Z_1}\exp(\beta\varepsilon)$$

$$N_{\downarrow}=N\frac{\exp(-\beta\varepsilon)}{\exp(\beta\varepsilon)+\exp(-\beta\varepsilon)}=\frac{N}{Z_1}\exp(-\beta\varepsilon)$$

式中粒子的配分函数是

$$Z_1=\exp(\beta\varepsilon)+\exp(-\beta\varepsilon)=2\cosh(\beta\varepsilon)$$

同时，还可得到系统内能与温度之间的关系

$$E=-\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}=-N\varepsilon\tanh(\beta\varepsilon)$$

进而算出系统的热容量

$$C_V=-k_{\mathrm{B}}\beta^2\left(\frac{\partial E}{\partial\beta}\right)_V=Nk_{\mathrm{B}}\frac{(\beta\varepsilon)^2}{\cosh^2(\beta\varepsilon)}$$

(2) 平均总磁矩$\langle M\rangle$为

$$\langle M\rangle=N_{\uparrow}\mu+N_{\downarrow}(-\mu)=N\mu\frac{\exp(\beta\varepsilon)-\exp(-\beta\varepsilon)}{\exp(\beta\varepsilon)+\exp(-\beta\varepsilon)}=N\mu\tanh(\beta\varepsilon)$$

每个粒子的平均磁矩是

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\langle M \rangle}{N} = \mu \tanh(\beta \varepsilon)$$

(3) 由以上结果可算出

$$\langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle = N\mu^2 [1 - \tanh^2(\beta\mu B)] = \frac{N\mu^2}{\cosh^2(\beta\mu B)}$$

所以

$$\lim_{T \to 0} \langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle = \lim_{\beta \to \infty} \langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle = \lim_{\beta \to \infty} \frac{N\mu^2}{\cosh^2(\beta\mu B)} = 0$$

【例 A.4】 已知:在装有大量理想气体的容器中,一块有 N 个吸附点的吸气片上每个吸附点可吸附一个能量为$(-\varepsilon_0)$的气体分子.系统平衡时,气体的温度为 T,化学势为 μ.

求:覆盖率(即吸附分子数与吸附点数之比)$\vartheta = \frac{n}{N}$.

解:方法一

设吸附相化学势为 μ^B,平衡时应有 $\mu^B = \mu$.再设吸附分子数为 N^B,则 Helmholtz 自由能为

$$F = U - TS = -N^B\varepsilon_0 - k_B T \ln\left[\frac{N!}{N^B!(N - N^B)!}\right]$$
$$\approx -N^B\varepsilon_0 + k_B T[N^B \ln N^B + (N - N^B)\ln(N - N^B) - N \ln N]$$

吸附相分子的化学势为

$$\mu^B = \frac{\partial F}{\partial N^B} = -\varepsilon_0 + k_B T[\ln N^B - \ln(N - N^B)]$$

即

$$\frac{N - N^B}{N^B} = \exp[-\beta(\mu^B + \varepsilon_0)] = \exp[-\beta(\mu + \varepsilon_0)]$$

于是

$$\vartheta = \frac{N^B}{N} = \frac{1}{1 + \exp[-\beta(\mu + \varepsilon_0)]}$$

方法二

设吸附分子数为 N^B,能量为$(-N^B\varepsilon_0)$.因而吸附相的正则配分函数为

$$Z^B(N^B) = \frac{N!}{N^B!(N - N^B)!}\exp(\beta N^B\varepsilon_0)$$

巨配分函数为

$$\tilde{Z}^B = \sum_0^N Z^B(N^B)\exp(-\alpha N^B) = \sum_0^N \frac{N!}{N^B!(N - N^B)!}\exp[-(\alpha - \beta\varepsilon_0)N^B]$$
$$= [1 + \exp(\beta(\varepsilon_0 + \mu^B))]^N$$

因而吸附相分子数的平均值为

$$\langle N^B \rangle = -\frac{\partial \ln \tilde{Z}^B}{\partial \alpha} = \frac{N}{1 + \exp[-\beta(\varepsilon_0 + \mu^B)]}$$

利用平衡条件 $\mu^B = \mu$,最后得

$$\vartheta = \frac{N^B}{N} = \frac{1}{1 + \exp[-\beta(\mu + \varepsilon_0)]}$$

方法三

将每一个吸附点作为一个"子系统",每个子系统有两种可能的状态:"空着"和"吸附".因而每个分子的巨配分函数为

$$\widetilde{Z}_i^B = 1 + \exp(-\alpha + \beta\varepsilon_0) \quad (i = 1,2,\cdots,N)$$

N 个吸附点是准独立的,所以系统的巨配分函数是

$$\widetilde{Z}^B = (\widetilde{Z}_i^B)^N = [1 + \exp(-\alpha + \beta\varepsilon_0)]^N$$

由此可同样得到覆盖率.

讨论:若对于每一个吸附中心有三种可能的状态:"空着","上自旋吸附","下自旋吸附",(两种吸附的能量均为$(-\varepsilon_0)$)则吸附系统的巨配分函数为

$$\widetilde{Z}^B = [1 + 2\exp(-\alpha + \beta\varepsilon_0)]^N$$

此时在吸附中心上的平均电子数为

$$n = -\frac{\partial \ln \widetilde{Z}^B}{\partial \alpha} = \frac{N}{1 + \frac{1}{2}\exp[-\beta(\mu + \varepsilon_0)]}$$

A.3 Maxwell 速度分布律

Lagrange 描述的平衡态统计力学一般用于"求和号" $\sum$ 下,有时候也见用于"积分号"$\int$ 下,但"用于'积分号'$\int$ 下"时需要思考一些深层次的物理学问题.

"求和"或"积分"在"非简并"态问题中和在"简并态"问题中的含义是不相同的:在"非简并"态问题中,"求和"或"积分"是对状态数而言的;而在"简并态"问题中,"求和"或"积分"除了是对状态数而言外,还是对"能级"而言的,换言之必须考虑简并度.

Lagrange 描述和 Enler 描述之间的区别,主要不在于"求和号" $\sum$ 还是"积分号"$\int$,而主要在于"求和号"$\sum$ 下的"小体积"$\Delta\Gamma$ 中或"积分号"$\int$ 下的"体积元" $\frac{1}{h^3}\prod_{k=1}^{3} \mathrm{d}p_k \mathrm{d}q_k$ 中的粒子是否"独立的" 或"近独立的", 即粒子之间的 Hamiltonian 是"隐关联"的还是"显关联"的.如果粒子之间的 Hamiltonian 仅仅是"隐关联"的,就可以用"Lagrange 描述",即可以用"系统理论"来处理(当然也可以用"Euler 描述"的"系综理论"来处理).而如果粒子之间的 Hamiltonian 哪怕有一部分是"显关联"的,就必须用"Euler 描述",也就是用"系综理论"来处理.现代统计力学,为了理论的统一性,一般仅仅讨论"Euler 描述"的"系综理论".

黄克逊先生(1928～)说,在统计力学中只要作如下变换:

$$\begin{cases} l \to \{p_k, q_k\} \\ \Delta\Gamma \to \dfrac{1}{h^3}\prod_{k=1}^{3} \mathrm{d}p_k \mathrm{d}q_k \\ \sum\limits_{l} \to \dfrac{1}{h}\int \prod_{k=1}^{3} \mathrm{d}p_k \mathrm{d}q_k \end{cases} \tag{A.21}$$

就可将“求和”转换成“积分”(《Lectures on Statistical Physics and Protein Folding》, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2005；或复旦大学出版社，2006). 在 Maxwell“最可几理论”和 Darwin-Fowler 的“平均值理论”中也有类似的转换.

用“积分号”$\int$取代“求和号”$\sum$，实际上意味着不加说明地用“Euler 描述”的“系综理论”取代了“Lagrange 描述”的“系统理论”.“系综理论”的平衡态统计力学与流体动力学是相仿的，即：所取的“积分单元”(即“相体积”)在宏观上是无穷小，在微观上却是无穷大的(同时所取的“时间单位”在宏观上是无限短，在微观上是无限长的)，因而对状态数而言应当取“积分”. 但在“系统理论”中粒子是分立的，因而对状态数而言只能取“求和”. 如果在“系统理论”中借用“积分”，在物理学上就解释不通，起码在交代方面有所欠缺.

此外，在平衡态统计力学中，借用了量子力学中的概念，定义了一个粒子所占的“相空间”为 h^3(在平面中是 h^2，余类推，h 为 Planck 常数)，所以“整个系统”的粒子数是有限多的：$N=\dfrac{V}{h^3}$.(粒子数的这种定义看上去有点荒唐，因为它完全忽视了气体的“可压缩性”或“弹性”. 但所幸计算的结果与 h^3 没有任何关系，这可理解为粒子数 N 只是一个参数.)

当然，定义一个粒子所占的空间为$\hbar^3$也没有什么不可以($h=2\pi\hbar$)，定义一个粒子所占的空间为$\dfrac{\pi h^3}{6}$也没有什么不可以(见上文吴大猷先生关于 Maxwell“最可几理论”的评论). 关于这一点，在平衡态统计力学中，无论是否“系综理论”，都是如此处理的. 这似乎对“系综理论”来说存在矛盾. 不过，只要认为体积 h^3 是“微小流团”所通过的小“相格”而不是粒子的真实体积，这种矛盾也就不存在了.

A.3.1 Maxwell 速度分布律

在(A.20)式中，Boltzmann 统计分布是

$$n_l = g_l \exp(-\eta-\beta\varepsilon_l)$$

在这里，简并度 $g=1$；粒子状态数是 $\mathrm{d}\Omega=\dfrac{V}{h^3}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\mathrm{d}p_3$；引入经典力学中每个粒子的 Newton 动能 $\varepsilon=\dfrac{1}{2m}[p_1^2+p_2^2+p_3^2]$. 因此，在容积 V 内，动量在 $p_k\to p_k+\mathrm{d}p_k$ 范围内的粒子数(实际上应是“相格数”)为

$$\mathrm{d}N(p)=\frac{V}{h^3}\exp\left\{-\eta-\frac{\beta}{2m}[p_1^2+p_2^2+p_3^2]\right\}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\mathrm{d}p_3 \tag{A.22}$$

式中参数 η 由总粒子数为N 的条件确定：

$$N=\frac{V}{h^3}\int\exp\left\{-\eta-\frac{\beta}{2m}[p_1^2+p_2^2+p_3^2]\right\}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\mathrm{d}p_3 \tag{A.23}$$

由此可得

$$\exp(-\eta)=\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{\frac{3}{2}}=\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_\mathrm{B}T}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{A.24}$$

在(A.24)式中，第一个等号或第二个等号右边的表达式是平衡态统计力学中的“功能块”，其中对统计力学有用的是 N、V、β(或 T)以及指数$\dfrac{3}{2}$这几个量.

将(A.24)式代入(A.22)式,定义"单位容积内的粒子数"为

$$n = \frac{N}{V} \tag{A.25}$$

得到"Maxwell 动量分布律"是

$$\mathrm{d}n(p) = n\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m}[p_1^2 + p_2^2 + p_3^2]\right\}\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\mathrm{d}p_3 \tag{A.26}$$

或以 $p_k = mv_k(k=1,2,3)$换为速度分量,得到"Maxwell 速度分布律"(J. C. Maxwell,1859;1867年 Maxwell 又从 Boltzmann 方程导出这一分布律):

$$\mathrm{d}n(v) = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{\beta m}{2}(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)\right]\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\mathrm{d}v_3 \tag{A.27}$$

式中

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}n(p)}{\mathrm{d}p} = n\left(\dfrac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\dfrac{\beta}{2m}[p_1^2 + p_2^2 + p_3^2]\right\} \\ \dfrac{\mathrm{d}n(v)}{\mathrm{d}v} = n\left(\dfrac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\dfrac{\beta m}{2}(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)\right] \end{cases} \tag{A.28}$$

记

$$\begin{cases} N'(p_k) = \dfrac{\mathrm{d}N(p_k)}{\mathrm{d}p_k} \\ N'(v_k) = \dfrac{\mathrm{d}N(v_k)}{\mathrm{d}v_k} \\ n'(p_k) = \dfrac{\mathrm{d}n(p_k)}{\mathrm{d}p_k} \\ n'(v_k) = \dfrac{\mathrm{d}n(v_k)}{\mathrm{d}v_k} \end{cases} \tag{A.29}$$

它们都被称为"分布密度".而 $\mathrm{d}N(p_k)$和 $\mathrm{d}N(v_k)$,以及 $\mathrm{d}n(p_k)$和 $\mathrm{d}n(v_k)$都被称为"统计分布"(即"动量在 $p_k \to p_k + \mathrm{d}p_k$ 区间的粒子数"或"速度在 $v_k \to v_k + \mathrm{d}v_k$ 区间的粒子数").

A.3.2 Maxwell 分布律的其他几种形式

1. 粒子作二维运动时粒子数按分速度 v_1 和 v_2 的统计分布

将(A.27)式对 v_3 从$(-\infty)$到$(+\infty)$积分,可得

$$\mathrm{d}n(v_1, v_2) = n\frac{\beta m}{2\pi}\exp\left[-\frac{\beta m}{2}(v_1^2 + v_2^2)\right]\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 \tag{A.30}$$

2. 粒子数按分速度 v_1 的统计分布

将(A.27)式对 v_2 和 v_3 从$(-\infty)$到$(+\infty)$积分,可得

$$\mathrm{d}n(v_1) = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\beta m v_1^2}{2}\right)\mathrm{d}v_1 \tag{A.31}$$

3. 粒子数按速度的平行分量 $v_{/\!/}$ 和垂直分量 $v_\perp$ 的统计分布

将柱坐标系中速度的"单位元"的变换 $\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\mathrm{d}v_3 = v_\perp \mathrm{d}v_\perp \mathrm{d}v_{/\!/}\mathrm{d}\varphi$ 代入(A.27)式,并对 φ 自 0 至 2π 积分,可得

$$\mathrm{d}n(v_\perp, v_{/\!/}) = 2\pi n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} v_\perp \exp\left[-\frac{\beta m}{2}(v_\perp^2 + v_{/\!/}^2)\right]\mathrm{d}v_\perp\,\mathrm{d}v_{/\!/} \tag{A.32}$$

4．粒子数按方位角 θ 的统计分布

将变换 $dv_1dv_2dv_3 = v^2\sin\theta dv d\theta d\varphi$ 代入(A.27)式，并对 (v,φ) 积分，可得

$$dn(\theta) = \frac{n}{2}\sin\theta d\theta \tag{A.33}$$

5．粒子数按速率 v 的统计分布

将变换 $dv_1dv_2dv_3 = v^2\sin\theta dv d\theta d\varphi$ 代入(A.27)式，并对 φ 自 0 至 2π、对 θ 自 0 至 π 积分，可得

$$dn(v) = 4\pi n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} v^2\exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right)dv \tag{A.34}$$

6．粒子按动能 ε_k 的统计分布

将 Newton(I. Newton，1643～1727)力学公式 $\varepsilon_k = \frac{1}{2}mv^2$ 代入(A.34)式，可得

$$dn(\varepsilon_k) = \frac{2n\beta^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}}\varepsilon_k^{\frac{1}{2}}\exp(-\beta\varepsilon_k)d\varepsilon_k \tag{A.35}$$

这里的 $dn(\varepsilon)$ 或相应的 $dN(\varepsilon_k)$ 又被称为“动能在 $\varepsilon_k \to \varepsilon_k + d\varepsilon_k$ 区间的粒子数”.(A.35)式被称为“粒子按动能 ε_k 的统计分布”.

可以看出，“粒子按动能 ε_k 的统计分布”(A.35)式，是通过“粒子数按速率 v 的统计分布”(A.34)式得到的，而(A.34)式又是通过“粒子数按速度 v_k 的统计分布”(A.27)式得到的，因而从逻辑上讲，似乎“粒子数按速度 v_k 的统计分布”比“粒子按能量 ε 的统计分布”更基本.然而，在物理学中往往更强调概念上的飞跃：一旦得到了“粒子按动能 ε_k 的统计分布”，就不再回头地认为它才真正是第一性的，其他各种形式的“统计分布”只是它的特例.这种“粒子按动能 ε_k 的统计分布”的形式，为“系综理论”统计力学中发挥“能量 ε 就是系统的 Hamiltonian”的想象力提供了线索.当然，应当指出的是，由于使用了 Newton 力学公式 $\varepsilon_k = \frac{1}{2}mv^2$，因而“粒子按动能 ε_k 的统计分布”(A.35)式是“非相对论”的，而“相对论”的“粒子按动能 ε_k 的统计分布”将不再是(A.35)式的形式.

以上结果，可归纳成表 A.3.

表 A.3　Maxwell 分布律中的分布密度

统计变量	Maxwell 分布律中的分布密度
按动量 p_k	$n\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left\{-\frac{\beta}{2m}[p_1^2+p_2^2+p_3^2]\right\}$
按速度 v_k	$n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left[-\frac{\beta m}{2}(v_1^2+v_2^2+v_3^2)\right]$
按分速度 v_1 和 v_2	$n\frac{\beta m}{2\pi}\exp\left[-\frac{\beta m}{2}(v_1^2+v_2^2)\right]$
按分速度 v_1	$n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{\beta m v_1^2}{2}\right)$

续表

统计变量	Maxwell分布律中的分布密度
按速度的平行分量 $v_{/\!/}$ 和垂直分量 $v_{\perp}$	$2\pi n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} v_{\perp}\exp\left[-\frac{\beta m}{2}(v_{\perp}^{2}+v_{/\!/}^{2})\right]$
按方位角 θ	$\frac{n}{2}\sin\theta$
按速率 v	$4\pi n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} v^{2}\exp\left(-\frac{\beta m v^{2}}{2}\right)$
按动能 ε	$\frac{2n\beta^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}}\varepsilon_{k}^{\frac{1}{2}}\exp(-\beta\varepsilon_{k})$

值得注意的是,Maxwell分布律(尤其是按动量的分布律和按速度的分布律)与"数理统计学"中的Gauss分布(K. F. Gauss,1777～1855)即"正态分布"完全一样:

$$f(x)=\frac{100\%}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{x^{2}}{2}\right)\quad\left(\begin{cases}e=2.71828\cdots\\ \pi=3.14159\cdots\\ \sqrt{2}=1.41421\cdots\end{cases}\right)\tag{A.36}$$

前已引述,在由D. Freedman,R. Pisani,R. Purves和A. Adhikari所著的《Statistics》(W. W. Norton & Company,Inc. 500 Fifth Avenue,New York,1991;有中译本《统计学》,中国统计出版社,北京,1997)中有一句话十分幽默:"正态曲线有一个看起来令人可畏的公式……这个等式包含了数学史上最著名的数中的3个:$\sqrt{2}$,π和e.这稍微有点儿离题."在这本书中,还引用了法国物理学家G. Lippmann(1845～1921)的话说:"每个人都相信(正态近似),试验者出于他们想这是一个数学定理,而数学家出于他们想这是一个实验事实."

与"数理统计学"中的Gauss分布的这种尴尬处境不同的是,统计力学中的Maxwell分布律的物理学基础却十分坚实,因为在其中引入了经典力学,尽管它也"看起来令人可畏",它其中也"包含了数学史上最著名的数中的3个:$\sqrt{2}$,π和e".这样说并不离题.

值得注意的是,$\sqrt{2}$,π和e这3个数的十进制展开的每一位,都是随机的.包括著名数学家J. von Neumann(1950)和著名统计力学家P. K. Pathia(1961)在内的10数位科学家已经逐步验证了,$\sqrt{2}$直到第1545位,e直到第60000位,π直到第10^{9}位,都没有偏离随机性.

从以上推导可以看出,Maxwell分布律实际上是Newton力学能量表达式进入数理统计学的结果,Maxwell分布律中的正态分布实际上反映了动能ε与动量p或速度v成平方关系的现实.如果动能ε与动量p或速度v不是平方的关系,则Maxwell分布律中不会有正态分布.在不是统计力学的其他数理统计学中,例如在金融统计学中,$\sum_{l}n_{l}=N$仍然成立(只不过n_{l}表示数量,N表示总数),而$\sum_{l}n_{l}\varepsilon_{l}=E$中的$\varepsilon_{l}$要被解释成为"单价"(同时$E$被解释成为"总金额").当"单价"与其他经济学参量的关系不清楚的时候(在"数理经济学"中,无论是"需求价格"还是"供给价格",它们与其他经济学参量之间的关系都十分复杂),就不可能有统计力学中如Maxwell分布那样漂亮的分布律.

由此更可以看出,"包含了数学史上最著名的数中的 3 个:$\sqrt{2}$,π 和 e"这句话,反映了统计力学的"数理统计学"实质.正如前文所说,而统计力学之所以是"统计力学",它实际上还"包含了物理学史上最著名的一个力学量 m 和两个物理学常数 k_B,$\hbar$"."统计力学"与"数理统计学"之间的区别,也就在于此.

当然,在 Maxwell 分布律中尚未引入 $\hbar$;实际上 $\hbar$ 在 Maxwell-Boltzmann 统计中的用处不大.

A.4　Boltzmann 密度分布律

A.4.1　Boltzmann 的密度按高度的分布律

在重力场中考察高度为 x_3 处面积为 $\mathrm{d}A$、厚度为 $\mathrm{d}x_3$ 的小区间内的微粒系统,若该处微粒的数密度为 $n(x_3)$,每一微粒的质量为 m,大气压强为 P,则由力学平衡条件有

$$(P+\mathrm{d}P)\mathrm{d}A + nmg\mathrm{d}A\mathrm{d}x_3 = P\mathrm{d}A$$

即

$$\mathrm{d}P = -nmg\mathrm{d}x_3 \tag{A.37}$$

另一方面,若微粒系统近似为理想气体,则

$$P = nk_B T$$

即

$$\mathrm{d}P = k_B T\mathrm{d}n \tag{A.38}$$

联立(A.37)式和(A.38)式,有

$$\frac{\mathrm{d}n}{n} = -\frac{mg}{k_B T}\mathrm{d}x_3 = -\beta mg\mathrm{d}x_3 \tag{A.39}$$

其解为

$$n(x_3) = n_0\exp(-\beta mgx_3) \tag{A.40}$$

式中 n_0 为 $x_3=0$ 处微粒系统的数密度.此即 Boltzmann 的密度按高度的分布律.将(A.40)式代入 $P=nk_B T$,又有 Boltzmann 的压强按高度的分布律:

$$P(x_3) = P_0\exp(-\beta mgx_3) \tag{A.41}$$

式中 P_0 为 $x_3=0$ 处微粒系统的压强.

由于小区间中的粒子数为

$$\mathrm{d}N(x_3) = n(x_3)\mathrm{d}x_3\mathrm{d}A = n_0\exp(-\beta mgx_3)\mathrm{d}x_3\mathrm{d}A \tag{A.42}$$

而

$$N = \int_0^\infty \mathrm{d}N(x_3) = \int_0^\infty n_0\exp(-\beta mgx_3)\mathrm{d}x_3\mathrm{d}A = \frac{n_0}{\beta mg}\mathrm{d}A \tag{A.43}$$

于是,Boltzmann 的"重力场中微粒随高度的等温分布律"是

$$f(x_3) = \frac{\mathrm{d}N(x_3)}{N\mathrm{d}x_3} = \beta mg\exp(-\beta mgx_3) \tag{A.44}$$

A.4.2 Maxwell-Boltzmann 分布律

由(A.40)式可知,mgx_3 实际上是微粒的势能,记这一势能为 ε_p,则(A.40)式可被改写为

$$n_B = n_0 \exp(-\beta\varepsilon_p) \tag{A.45}$$

而由(A.27)式可知,微粒按速度的分布律是 Maxwell 分布律

$$n_M = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\beta\varepsilon_k) \tag{A.46}$$

式中 $\varepsilon_k = \frac{1}{2}mv^2$ 是微粒的动能.

于是,微粒按速度和位置的联合分布律是

$$n = n_M \cdot n_B = n_0 \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp[-\beta(\varepsilon_k + \varepsilon_p)] \tag{A.47}$$

此即 Maxwell-Boltzmann 分布律.

Maxwell-Boltzmann 分布律给人们的启示是,统计分布可能与系统的"Hamiltonian"ε 有关! J. W. Gibbs 首先得到了这一启示."系综理论"的统计力学由此揭开序幕.(但是必须提请注意的是,Maxwell-Boltzmann 分布律只是形式上涉及了 $\varepsilon_k + \varepsilon_p$,而不是真正的"Hamiltonian"$\varepsilon$.因为其中的 ε_p 仅仅是外场的势能,却丝毫未顾及更为重要的系统之间的"显关联"相互作用势能 U.)



附录 B　平衡态 Boltzmann 统计中的一些常用积分

统计力学中有 3 种理论,3 种分布,3 种系综.3 种理论是“Maxwell 最可几理论”,“Darwin-Fowler 平均值理论”和“Gibbs 系综理论”.3 种分布是经典的“Maxwell-Boltzmann 分布”,量子的“Bose 分布”和“Fermi 分布”.3 种系综是“微正则系综”,“正则系综”和“巨正则系综”.经排列组合,共有 15 类统计力学.实际上,统计力学并没有 15 类,因为量子的 Bose 分布和 Fermi 分布只是巨正则系综中的特例. Maxwell 最可几理论和 Darwin-Fowler 平均值理论相当于流体力学中的 Lagrange 描述,它们之间的区别只是统计方法不同而已.这两大种统计力学是将被淘汰和现已被多数人弃置不用的理论(正如 Schrödinger 所强调的,“为了明显的理由,以后我们将断然地赞同其中一种态度.”),因而只有物理史上的纪念意义,与流体力学中的 Lagrange 描述或塑性力学中的形变理论将逐渐被人遗忘一样.在 3 种系综中,微正则系综只适用于孤立系而与温度无关,物理意义不是太大,应用上不是太普遍也不方便,通常仅出现在教科书和习题集中;而且,由于微正则系综的配分函数 D(实际上 $D(\varepsilon)$ 就是态密度)和正则系综的配分函数 Z 以公式 $Z=\int\exp(-\beta\varepsilon)D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$ 相联系(“逆 Laplace 变换”),因而对微正则系综可以少放在心上一些.经过如此筛选,剩下 3 种分布及“正则”和“巨正则”两种系综共 6 类统计力学是人们所关心的.但又由于“正则系综”的配分函数 Z 和“巨正则系综”的配分函数 $\tilde{Z}$ 以公式 $\tilde{Z}=\exp(zZ)$ 相联系(式中 $z=\exp(\beta\mu)$ 为易逸度),因而实际上只要牢记正则系综的“Boltzmann 统计”和巨正则系综的“Bose 统计”和“Fermi 统计”这 3 类统计力学即可.所以,马上庚认为,统计力学的运算规则“可以说是 Boltzmann 的求熵公式,或可以说是某形象发生几率和 $\exp(-\beta\varepsilon)$ 成正比”,此言可谓说到了点子上.

统计力学中的统计方法是一个值得注意的课题.所谓统计方法,无非是“统计权重”,“状态数”或“态密度”这些概念的运用.在统计权重中,还有“简并度”.(有些统计力学书中,将“简并度”归于“状态数”或“态密度”之中.)将这些东西搞熟了,统计力学也就不难了.所以李政道说:“我认为统计力学是理论物理中最完美的科目之一,因为它的基本假设是简单的,但它的应用却十分广泛.”当然,联系到上述马上庚所说的话,以及将经典的统计方法应用于量子力学所出现的诠释上的问题,要说统计力学方法“已经成熟已经过时”还为时尚早.

常用的交换和积分如表 B.1～B.4 所示.

表 B.1 一些具体的 Laplace 变换

源 $D(\varepsilon)$	像 $Z_1(\beta)=\int_0^\infty D(\varepsilon)\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$
1	$\frac{1}{\beta}$
ε^n $(n=0,1,2,\cdots)$	$\frac{n!}{\beta^{n+1}}$ $(\mathrm{Re}\beta>0)$
ε^ν $(\nu>-1)$	$\frac{\Gamma(\nu+1)}{\beta^{\nu+1}}$ $(\mathrm{Re}\beta>0)$
$\varepsilon^{n-\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{\beta^{n+\frac{1}{2}}}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{2}\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{5}{2}\cdot\cdots\cdot\frac{n-1}{2}$ $(\mathrm{Re}\beta>0)$
$\varepsilon^{\frac{1}{2}}$	$\frac{\sqrt{\pi}}{2}\cdot\frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}}$
$\varepsilon^{-\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$
$\begin{cases}\varepsilon & (0<\varepsilon<1)\\ 1 & (\varepsilon>1)\end{cases}$	$\frac{1-\exp(-\beta)}{\beta^2}$ $(\mathrm{Re}\beta>0)$
$\exp(-a\varepsilon)$	$\frac{1}{\beta+a}$ $(\mathrm{Re}\beta>-\mathrm{Re}a)$
$\varepsilon\exp(-a\varepsilon)$	$\frac{1}{(\varepsilon+a)^2}$ $(\mathrm{Re}\beta>-\mathrm{Re}a)$
$\varepsilon^{\nu-1}\exp(-a\varepsilon)$ $(\mathrm{Re}\nu>0)$	$\frac{\Gamma(\nu)}{(\varepsilon+a)^\nu}$ $(\mathrm{Re}\beta>-\mathrm{Re}a)$
$\exp[-a\exp(\varepsilon)]$ $(\mathrm{Re}\ a>0)$	$a^\beta\Gamma(-\beta,a)$
$\sin\omega\varepsilon$	$\frac{\omega}{\beta^2+\omega^2}$
$\cos\omega\varepsilon$	$\frac{\beta}{\beta^2+\omega^2}$

续表

源　$D(\varepsilon)$	像　$Z_1(\beta)=\int_0^\infty D(\varepsilon)\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$
$\sinh\omega\varepsilon$	$\frac{\omega}{\beta^2-\omega^2}$
$\cosh\omega\varepsilon$	$\frac{\beta}{\beta^2-\omega^2}$
$\varepsilon^{\nu-1}\sin a\varepsilon$　$(\mathrm{Re}\nu>-1)$	$\frac{\mathrm{i}}{2}\Gamma(\nu)\left[\frac{1}{(\beta+\mathrm{i}a)^\nu}-\frac{1}{(\beta-\mathrm{i}a)^\nu}\right]$
$\varepsilon^{\nu-1}\cos a\varepsilon$　$(\mathrm{Re}\nu>-1)$	$\frac{\mathrm{i}}{2}\Gamma(\nu)\left[\frac{1}{(\beta+\mathrm{i}a)^\nu}+\frac{1}{(\beta-\mathrm{i}a)^\nu}\right]$
$\varepsilon^{\nu-1}\sinh a\varepsilon$　$(\mathrm{Re}\nu>-1)$	$\frac{1}{2}\Gamma(\nu)\left[\frac{1}{(\beta-a)^\nu}-\frac{1}{(\beta+a)^\nu}\right]$　$(\mathrm{Re}\beta>\lvert\mathrm{Re}a\rvert)$
$\varepsilon^{\nu-1}\cosh a\varepsilon$　$(\mathrm{Re}\nu>-1)$	$\frac{1}{2}\Gamma(\nu)\left[\frac{1}{(\beta-a)^\nu}+\frac{1}{(\beta+a)^\nu}\right]$　$(\mathrm{Re}\beta>\lvert\mathrm{Re}a\rvert)$
$\exp(-b\varepsilon)\sin a\varepsilon$	$\frac{a}{(\beta+b)^2+a^2}$
$\exp(-b\varepsilon)\cos a\varepsilon$	$\frac{\beta+b}{(\beta+b)^2+a^2}$
$\exp(-b\varepsilon)\varepsilon^a$	$\frac{\Gamma(a+1)}{(\beta+b)^{a+1}}$
$\frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}}\exp\left(-\frac{a^2}{4\varepsilon}\right)$	$\frac{\exp(-a\sqrt{\beta})}{\sqrt{\beta}}$
$\frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}}\sin 2\sqrt{a\varepsilon}$	$\frac{1}{\beta\sqrt{\beta}}\exp\left(-\frac{a}{\beta}\right)$
$\frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}}\cos 2\sqrt{a\varepsilon}$	$\frac{1}{\sqrt{\beta}}\exp\left(-\frac{a}{\beta}\right)$
$\frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}}\sinh 2\sqrt{a\varepsilon}$	$\frac{1}{\beta\sqrt{\beta}}\exp\left(\frac{a}{\beta}\right)$
$\frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}}\cosh 2\sqrt{a\varepsilon}$	$\frac{1}{\sqrt{\beta}}\exp\left(\frac{a}{\beta}\right)$

续表

源 $D(\varepsilon)$	像 $Z_1(\beta)=\int_0^{\infty}D(\varepsilon)\exp(-\beta\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$
$\delta(\varepsilon)$ （Diracδ 函数）	1
$\delta'(\varepsilon)$	β
$\delta(\varepsilon-a)$ $(a>0)$	$\exp(-a\beta)$
$\delta'(\varepsilon-a)$ $(a>0)$	$\beta\exp(-a\beta)$
$\delta^{(k)}(\varepsilon-a)$ $(a>0)$	$\beta^k\exp(-a\beta)$ $(-\infty<\beta<+\infty)$
$\sum_{m=1}^{\infty}\delta(\varepsilon-ma)$	$-\dfrac{1}{1-\exp(a\beta)}$ $(\mathrm{Re}\beta>0)$

表 B.2 平衡态 Boltzmann 统计中的常用积分

$$\int \mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\mathrm{d}q_3 = V$$

$$\int \mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2\cdots\mathrm{d}q_{3N} = \int\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}q_k = V^N$$

$$\frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{\beta}{2m}(p_1^2+p_2^2+p_3^2)\right]\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2\mathrm{d}p_3 = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\frac{1}{h^{3N}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{\beta}{2m}(p_1^2+p_2^2+\cdots+p_{3N}^2)\right]\prod_{k=1}^{3N}\mathrm{d}p_k = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\frac{1}{h^2}\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2+\frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)\right]\mathrm{d}p_\theta\mathrm{d}p_\varphi = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$$

$$\left\{\frac{1}{h^2}\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2+\frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)\right]\mathrm{d}p_\theta\mathrm{d}p_\varphi\right\}^N = \left(\frac{2I}{\beta\hbar^2}\right)^N$$

$$\begin{cases}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\beta I_1\omega_1^2}{2}\right)\mathrm{d}\omega_1\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\beta I_2\omega_2^2}{2}\right)\mathrm{d}\omega_2\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\beta I_3\omega_3^2}{2}\right)\mathrm{d}\omega_3 = \frac{1}{(I_1I_2I_3)^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\\ \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\beta J_1^2}{2I_1}\right)\mathrm{d}J_1\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\beta J_2^2}{2I_2}\right)\mathrm{d}J_2\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\beta J_3^2}{2I_3}\right)\mathrm{d}J_3 = (I_1I_2I_3)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\end{cases}$$

表B.3 平衡态Boltzmann统计中一些有用的积分

$$\int_0^\infty \exp(-ax^2)\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int_{-\infty}^\infty \exp(-ax^2)\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty x^{n-1}\exp(-x)\mathrm{d}x = (n-1)! \qquad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right) = \int_0^\infty x^{n-\frac{1}{2}}\exp(-x)\mathrm{d}x = \left(n-\frac{1}{2}\right)\left(n-\frac{3}{2}\right)\cdots\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$= \left(n-\frac{1}{2}\right)\left(n-\frac{3}{2}\right)\cdots\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\cdot\sqrt{\pi}$$

$$I_n = \int_0^\infty x^n\exp(-ax^2)\mathrm{d}x = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2a^{\frac{n+1}{2}}} \qquad I_n = -\frac{\partial}{\partial a}I_{n-2}$$

$$I_0 = \int_0^\infty \exp(-ax^2)\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad I_1 = \int_0^\infty x\exp(-ax^2)\mathrm{d}x = \frac{1}{2a}$$

$$I_2 = \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad I_3 = \frac{1}{2a^2}$$

$$I_4 = \frac{3}{8a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad I_5 = \frac{1}{a^3}$$

$$\int_0^\infty x^n\exp[-(ax)^m]\mathrm{d}x = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)}{ma^{n+1}} \quad (n+1>0, m>0)$$

其中$\int_0^\infty x^n\exp(-a^2x^2)\mathrm{d}x = \dfrac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2a^{n+1}}$

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{j=0}^\infty x^j = 1 + x + x^2 + \cdots \quad (|x|<1)$$

$$(1+x)^n = \sum_{j=0}^\infty C_n^j x^j = 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 + \cdots + \frac{n!}{(n-j)!j!}x^j + \cdots \quad (|x|<1)$$

$$(1+x)^{-n} = \sum_{j=0}^\infty (-1)^j C_{n+j-1}^j x^j = 1 - nx + \frac{n(n+1)}{2!}x^2 - \cdots + (-1)^j\frac{(n+j-1)!}{(n-1)!j!}x^j + \cdots \quad (|x|<1)$$

$$\exp(x) = \sum_{j=0}^\infty \frac{x^j}{j!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \cdots + \frac{x^j}{j!} + \cdots$$

$$\ln(1+x) = \sum_{j=0}^\infty (-1)^j\frac{x^{j+1}}{j+1} = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \cdots + (-1)^j\frac{x^{j+1}}{j+1} + \cdots \quad (|x|<1)$$

表 B.4　平衡态 Bose 统计和 Fermi 统计中的有用积分

Bose-Einstein 积分

$$I_n = \int_0^\infty \frac{x^{n-1}\mathrm{d}x}{\exp(x)-1} = \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^n}\int_0^\infty x^{n-1}\exp(-x)\mathrm{d}x$$

$$I_2 = \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^2} = \frac{\pi^2}{6} \qquad I_{\frac{3}{2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^{\frac{3}{2}}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\times 2.612$$

$$I_3 = 2\sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^3} = 2\times 1.202 \qquad I_{\frac{5}{2}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^{\frac{5}{2}}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\times 1.341$$

$$I_4 = 6\sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

Fermi-Dirac 积分(低温展开式)

$$\int_0^\infty \frac{\varphi(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1} = \int_0^\mu \varphi(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{1}{\beta}\right)^2\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\mu} + \frac{7\pi^4}{360}\left(\frac{1}{\beta}\right)^4\left(\frac{\mathrm{d}^3\varphi}{\mathrm{d}\varepsilon^3}\right)_{\varepsilon=\mu} + \frac{31\pi^6}{15120}\left(\frac{1}{\beta}\right)^6\left(\frac{\mathrm{d}^5\varphi}{\mathrm{d}\varepsilon^5}\right)_{\varepsilon=\mu} + \cdots$$

(此展开式中的数值系数趋于极限值 2)

$$\int_0^\infty \frac{x\mathrm{d}x}{\exp(x)+1} = \frac{\pi^2}{12}$$

$$\zeta(n) = \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^n} \qquad \zeta(2m) = \frac{(2\pi)^{2m}}{2(2m)!}B_m$$

(B_m 为 Bernoulli 数)

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \qquad \zeta(3) = 1.2021 \qquad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612$$

$$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \qquad \zeta(5) = 1.0369 \qquad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1.341$$

$$\zeta(6) = \frac{\pi^6}{945} \qquad \zeta(7) = 1.0083 \qquad \zeta\left(\frac{7}{2}\right) = 1.127$$

$$B_1 = \frac{1}{6} \qquad B_2 = \frac{1}{30} \qquad B_3 = \frac{1}{42} \qquad B_4 = \frac{1}{30}$$

$$J_\nu(z) = \sum_{j=1}^\infty (\pm 1)^{j+1}\frac{z^j}{j^\nu}$$

(+ 号 Bose 统计)
(− 号 Fermi 统计)

特别有

$$\begin{cases} J_{\frac{5}{2}}(z) = \sum_{j=1}^\infty (\pm 1)^{j+1}\frac{z^j}{j^{\frac{5}{2}}} = \mp\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^2\ln[1\mp z\exp(-x^2)]\mathrm{d}x \\ J_{\frac{3}{2}}(z) = \sum_{j=1}^\infty (\pm 1)^{j+1}\frac{z^j}{j^{\frac{3}{2}}} = \mp\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^2\mathrm{d}x}{z^{-1}\exp(x^2)\mp 1} = z\frac{\partial}{\partial z}J_{\frac{5}{2}}(z) \end{cases}$$

参 考 文 献

[1] 马上庚.统计力学[M].台北:环华出版事业公司,1982.英文版:Shang-Keng Ma. Statistical Mechanics[M]. Singapore: World Scientific Pub Co Pte Ltd.,1985.

本书久负盛名,曾经与 Goldstein 的《经典力学》、Jackson 的《经典电动力学》和 Shiff 的《量子力学》齐名,合称“4 大奇书”.书中介绍了统计力学方法的来龙去脉并对统计力学中的理论疑点提出了质询,但马先生对“系综”的概念有点糊涂.全书 574 页(英文版 548 页)共 7 篇 30 章;内容包括“分子运动幅度和熵+基本假设”(第 5 章)、“基本假设的初步应用”(第 6 章)、“计算法则”(第 7 章)、“杨、李定理”(第 9 章)、“几率和统计”(第 10 章)、“磁性”(第 16 章)、“Ising 模型”(第 17 章)、“气体运动方程式”(第 20 章)、“扩散方程式”(第 21 章)、“从运动轨迹求熵”(第 25 章)、“基本假设的来源”(第 26 章)和“超流性原理”(第 30 章)等.书中没有给出“二维 Ising 模型的 Onsager 解”,理由是“数学过程太繁杂,不在此讨论”.

[2] Shang-Keng Ma(马上庚). Modern Theory of Critical Phenomena[M]. NewYork: Benjamin,1976.

本书是有关“相变和临界现象”的权威之作;凡涉及这方面工作的文章没有不引用此书的.全书 561 页共 14 章 2 附录;内容包括“模型和基本概念”(第 2 章)、“标度假设”(第 4 章)、“重整化群”(第 5 章)、“不动点”(第 6 章)和“动力学中的重整化群”(第 12 章)等.原书是打字机排版.

[3] 王竹溪.热力学[M].2 版.北京:高等教育出版社,1960.

王竹溪先生是 Fowler 的学生.本书实际上是国内所有《热力学》教科书的母本.

[4] 王竹溪.统计物理学导论[M].2 版.北京:人民教育出版社,1965.

本书曾经得到杨振宁先生的高度赞许.由于王竹溪先生师承 Fowler,因而《统计物理学导论》一书与 Fowler 的《统计力学》相仿,偏重应用.当然书中有关方面的讨论一应俱全.全书 351 页共 6 章,书中没有关于“Ising 模型”及其精确解的介绍.

[5] 田长霖,Lienhard J H.统计热力学[M].北京:清华大学出版社,1987.英文版:Chang L Tien,Lienhard J H. Statistical Thermodynamics[M]. Hemisphere Pub Co.,1979.

本书讲解细腻,尤其是书中关于“系综”的解释,在所有统计力学教科书中是独一无二的.从田长霖先生的讲解中,读者可以了解到,统计力学中的“系综”与流体动力学中的“Euler 描述”,实际上是一回事.田长霖先生的《统计热力学》一书中还有一些有趣的例题.全书 426 页共 12 章,书中没有关于“Ising 模型”及其精确解的介绍.

[6] 吴大猷.热力学,气体运动论及统计力学[M].台北:联经出版事业公司,1977;北京:科学出版社,1983.

本书是吴大猷《理论物理》丛书中的一册.吴大猷《理论物理》丛书与 Landau《理论物理教程》丛书、汤川秀树《岩波讲座》丛书和 Pauli《泡利物理学讲义》丛书,合称“四大名著”.吴大猷先生师

承 Uhlenbeck，对统计力学的理论基础有很深的研究．吴大猷先生和王竹溪先生是中国国内统计力学教授的两个最主要的老师．《热力学，气体运动论及统计力学》一书涉及面广，条理清楚；全书477页共3部21章；讨论了"微观的可逆性与宏观的不可逆性"（第21章）；书中还有不少可作对比的表格．然而书中没有关于"Ising 模型"及其精确解的介绍．

[7] Ta-You Wu（吴大猷）．Kinetic Equations of Gass and Plasmas[M]．Palo Alto：Addison-Wesley Publishing Company，1966.

本书讨论了所有的不可逆现象尤其是"Landau 阻尼"．全书298页共10章；内容包括"气体不可逆过程的一般理论"（第1章）、"气体不可逆过程中的 Boltzmann 方程和 Fokker-Planck 方程"（第2章）、"基于 Bogoliubov 理论的等离子体动理学方程"（第6章）、"电磁场中的等离子体"（第9章）和"Prigogine 和 Balescu 的理论"（第10章）等．书中行文流畅，条理清楚，很好读．

[8] 李政道．统计力学[M]．北京：北京师范大学出版社，1984.

本书的特色是：内容新颖，叙述简练、直达主题．书中关于相变理论中"李杨定理"的阐述，清晰明了．全书202页共4章，分别是"系综理论"、"趋向平衡的过程"、"凝聚理论与合作现象"和"量子统计法"．书中还有不少"语录"和"警句"，但没有专门关于"Ising 模型"精确解的介绍．

[9] Kerson Huang（黄克逊）．Statistical Mechanics[M]．2nd ed. New York：John Wiley & Sons，1987.

本书内容俱全，其中有关"Ising 模型的 Onsager 解"介绍得很详细．第2版全书493页共18章；第1版内容包括"动力论问题"（第2章）、"输运现象"（第5章）、"Chapman-Enskog 方法"（第6章）、"正则系综和巨正则系综"（第8章）、"量子统计力学"（第9章）、"配分函数"（第10章）、"理想 Fermi 气体"（第11章）、"理想 Bose 气体"（第12章）、"低温下的非理想气体"（第13章）、"集团展开"（第14章）、"相变"（第15章）、"Ising 模型"（第16章）、"Onsager 群"（第17章）和"液氦"（第18章）等．第2版中还增加了"临界现象"（第16章）和"重整化群"（第18章）等．黄克逊的《统计力学》一书在美国作为研究生教材已有多年，至今未衰．早年，黄克逊先生仅受过5年中小学教育，就直接进入麻省理工学院(MIT)修读物理系二年级课程．黄克逊先生曾经与杨振宁先生一起，参加过统计力学方面的研究工作．

[10] 黄祖洽，丁鄂江．输运理论[M]．北京：科学出版社，1987.

本书是一本权威之作，曾经很难买到，现在已有了第2版．书中对 Boltzmann 方程、Fokker-Planck 方程、Langevin 方程和 Vlasov 方程作了详尽的介绍．全书507页共8章．书中有些内容取自 Risken 的《The Fokker-Planck Equaton：Methods of Solution and Applications》一书．

[11] 钱学森．物理力学讲义[M]．上海：上海交通大学出版社，2007.

本书偏重应用．全书430页共13章；书中没有关于"相变和临界现象"方面的内容．

[12] 姚玉林．不可逆过程热力学[M]．北京：科学出版社，1981.

本书有一些独特的观点，其中的数学符号也颇具特色．全书310页共10章．

[13] 张远君．流体力学大全[M]．北京：北京航空航天大学出版社，1991.

本书是一本手册，真正是大而全．书中关于 Navier-Stokes 方程的精确解介绍得很详细．全书792页共27章．

[14] Kubo R. Thermodynamics：An Advanced Course with Problems and Solutions[M]. Amsterdam：North-Holland Pub Co.，1968．中译本：久保亮五．热力学：包括习题和解答的高级教程[M]．北京：人民教育出版社，1982.

本书是一本好书．全书 321 页共 4 章．本书实际上是与 Flügge 的《实用量子力学》的格式相同的习题集．

[15] Kubo R. Statistical Mechanics[M]. Amsterdam: North-Holland Pub Co., 1965. 中译本:久保亮五.统计力学:包括习题和解答的高级教程[M].北京:高等教育出版社,1985.

本书也是一本好书.本书实际上也是与 Flügge 的《实用量子力学》的格式相同的习题集.在本书中,有许多积分是久保亮五本人首次算出来的.全书 462 页.

[16] Kubo R, Toda M(户田盛和), Hashitsume N(桥爪夏树). Statistical Physics II[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1978.

本书是 Springer-Verlag 出版社出版(由日文版翻译过来)的 2 卷集《Statistical Physics》的第 2 部．全书 279 页共 5 章;内容主要是"非平衡态统计力学",其中包括"Brown 运动"(第 1 章)、"作为随机过程的物理过程"(第 2 章)、和"统计力学中的量子场论方法"(第 5 章)等.

[17] Oguchi T(小口武彦). Statistical Theory of Magnetism[M].东京:裳华房,1970(in Japanese).

本书(《磁性体的统计理论》)在日本是畅销书．全书 302 页共 9 章;书中专门有一章(第 3 章)介绍"Ising 模型的 Onsager 解",尽管在"Onsager 解"中磁场是取为零的.

[18] 户田盛和,久保亮五.统计物理学[M].2nd ed.东京:岩波书店,1978(in Japanese).

本书是汤川秀树《岩波讲座》丛书的第 5 卷(新版第 6 卷)."四大名著"之一.全书 524 页共 10 章.书中内容充实,题材广泛,包括第 4 章"相变"(有"Ising 模型的 Onsager 解"和"临界现象"、"重整化群"方面的内容)、第 9 章"统计力学中的量子场论方法"和第 10 章"遍历性问题"等比较重要的课题.

[19] Toda M, Kubo R, Saito N(斋藤信彦). Statistical Physics I[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1983.

本书是 Springer-Verlag 出版社出版(由日文版翻译过来)的 2 卷集《Statistical Physics》的第一部．全书 249 页共 5 章;内容主要是"平衡态统计力学",其中包括"Ising 模型的 Onsager 解"和"遍历性问题"(最后两章).

[20] 竹内荣.统计热力学[M].东京:丸善株式会社,1973(in Japanese).

本书在日本也是一本名著．全书 528 页共 20 章;书中专门有一章(第 18 章)介绍"Ising 模型的 Onsager 解".

[21] Ryuzo Abe. Statistical Mechanics[M]. Tokyo: University of Tokyo Press, 1975. 中译本:阿部龙藏.统计力学[M].北京:科学出版社,1979.

本书 172 页共 12 章．书中主要讨论了"经典气体的集团展开"(第 4 章)、"二次量子化方法"(第 5 章)和"Green 函数"(第 8 章)等课题.

[22] Abrikosov A A, Gorikov L P, Dzialoshinskii E Y. Method of Quantum Field Theory in Statistical Physics[M]. Moscow: PhysMathPress, 1962 (in Russian). 中译本:统计物理学中的量子场论方法[M].北京:科学出版社,1963.

本书 367 页共 7 章;内容包括"多粒子系统在低温下的一般性质"(第 1 章)、"$T=0$ 时的量子场论方法"(第 2 章)、"$T>0$ 时的图解法"(第 3 章)、"Fermi 液体理论"(第 4 章)、"相互作用 Bose 粒子系统"(第 5 章)、"吸收介质中的电磁辐射"(第 6 章)和"超导理论"(第 6 章)．本书证明了量子统计力学与量子场论实际上是二位一体.

[23] Baxter R J. Exactly Solved Models in Statistical Mechanics[M]. New York: Academic Press, 1982.

Baxter 就是"杨-Baxter 方程"中的那个"Baxter". 本书是一本名著. 全书 486 页共 15 章;主要讲述"Ising 模型的 Onsager 解"和"临界现象",以及"Potts 模型"等的相关数学问题.

[24] Bazarov E P. Thermodynamics [M]. Moscow: High-Education Press, 1983 (in Russian). 中译本:热力学. 北京:高等教育出版社,1988.

本书是前苏联的著名教科书. 全书 422 页共 3 部分 14 章. 在第 8 章"相对论热力学"中, Bazarov 对热力学的 Landsberg 理论作了充分的演绎;在 Landsberg 和 Bazarov 的理论中,相对论热力学第一定律甚至连通常的非相对论热力学第一定律都是不成立的. 在他们的理论中只承认 Planck 的 $S=S_0$. 而温度成为了不变量 $T=T_0$. Bazarov 书中的这一结论是错误的.

[25] Bogoliubov N N, Bogoliubov N N (Jr). Introduction to Quantum Statistical Mechanics [M]. Moscow: Science, 1984 (in Russian). 中译本:量子统计力学导论[M]. 北京:高等教育出版社,1994.

本书是将统计力学从经典推广到量子的专著. 全书 443 页共 4 编 19 章. 在第 2 章"量子力学的 Liouville 方程"中,两位 Bogoliubov 得到了"von Neumann 方程"(即"量子 Liouville 方程");在此基础上,他们研究了"统计算符"、"二次量子化方法"、"动力学算符"、"超流性和非理想 Bose 气体"和"统计力学中的准平均"等一系列问题. 在这本书之后,他们又建立了"量子场论". 译校者认为,两位 Bogoliubov"特别善于将物理学同数学结合起来,每遇到原则性问题,便构造适当的数学方法,使问题得以解决;并总是透过现象,以严格的数学形式,反映更深的物理规律". 此书是所谓"Bogoliubov 学派"的代表作. 在此书之前, Bogoliubov 还有一本《Lecture on Quantum Statistics》(俄文版,中译本《量子统计学》,科学出版社,北京,1959),是《量子统计力学导论》的前身.

[26] Boltzmann L. Lectures on Gas Theory[M]. Berkeley and Los Angeles: University of California Press, 1964.

本书在统计力学中的地位,相当于 Newton 的《自然哲学的数学原理》一书在经典力学中的地位. 全书 490 页共 2 部分 7 章;在本书的第一章中就提出了"Boltzmann 方程"和"H 定理".

[27] Carnot S. Reflections on the Motive Power of Fire [M]. Peter Smith Publisher Inc., 1977.

本书是热力学的开山之作. 全书 152 页.

[28] Chapman S, Cowling T G. The Mathematical Theory of Non-uniform Gases [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1939, 1952, 1970. 中文版:非均匀气体的数学理论[M]. 北京:科学出版社,1985.

本书是介绍求解 Boltzmann 方程的权威著作. 书中求解 Boltzmann 方程的方法并非 Chapman 的,而是 Enskog 的. Chapman-Enskog 方法实际上是一种"迭代法",不是现在求解非线性方程的一般方法. 全书 567 页共 19 章. 书中的数学符号十分复杂.

[29] de Broglie L (ed by Lochak G, Karatchentzeft M, Fargue D). Diverses questions de mécanique et de thermodynamique classiques et relativists[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1995.

本书是 L de Broglie 逝世后由 G Lochak, M Karatchentzeft 和 D Fargue 完成编纂的. 全书 198 页共 9 章;内容包括"分析力学原理"(第 1 章)、"相对论运动学"(第 2 章)、"相对论动力学"(第 3 章)、"统计热力学"(第 4 章)、"Helmholtz 的热力学"(第 5 章)、"Boltzmann 理论"(第 6 章)、"相

对论热力学”(第7章)等.书中利用系统内部某种周期运动频率的相对论变换公式 $\nu=\sqrt{1-\beta^2}\nu_0=\gamma^{-1}\nu_0$ 和能量等式 $k_B T=h\nu$ 导出了温度的相对论变换公式 $T=T_0\sqrt{1-\beta^2}$(Planck-Einstein公式).本书是关于讨论相对论热力学的巅峰之作.

[30] de Groot S R. Thermodynamics of Irreversible Processes[M]. North-Holland Pub Co.,1952.中译本:不可逆过程热力学[M].北京:科学出版社,1960.

本书是他的《非平衡态热力学》一书的前身.在此书中尚没有看到“非平衡态热力学的基本方程组就是流体动力学的基本方程组”这一点.从中可以看出整个理论的发展和演变过程.全书204页共11章.

[31] de Groot S R, Mazur P. Non-Equilibrium Thermodynamics[M]. North-Holland Pub Co.,1962.中译本:非平衡态热力学[M].上海:上海科学技术出版社,1981.

本书是这一领域的权威作品.在书中可以看到,非平衡态热力学的基本方程组就是流体动力学的基本方程组.全书441页共2部分15章3附录.

[32] de Groot S R, van Leeuwen W A, van Weert Ch G. Relativistic Kinetic Theory[M]. North-Holland Pub Co.,1980.

本书是一本讨论相对论动理学的好书.当然,由于统计力学中“隐关联”的存在,因而严格的“相对论”动理学是没有的;这里所说的“相对论”动理学是形式上的,犹如“相对论量子力学”严格说来并非“彻底的相对论”一样.全书417页共4部分13章;第1部分“基本方程”,第2部分“输运方程”,第3部分“线性理论”,第4部分“应用”.在第1部分“基本方程”中,建立了“相对论Liouville方程”和“相对论Boltzmann方程”(当然是形式上的).大概正是由于这些“相对论方程”只是形式上的,而且由于这些方程难以求解,因而本书的理论体系从来没有得到发扬光大.

[33] Fermi E. Thermodynamics[M]. New York: Dover Publication,1957.

本书是热力学方面的名著.全书160页.

[34] Fowler R H. Statistical Mechanics[M]. 2nd ed. Cambridge University Press,1980.中译本:统计力学[M].北京:科学出版社,1989.

本书是一本以应用见长的书.全书1067页共21章.在本书的第2章就引入了“Darwin-Fowler统计”.本书资料齐全,是一本很好的工具书.Fowler是P A M Dirac和王竹溪先生的老师,他的这本书应当引起重视.

[35] Fowler R H, Guggenheim E A. Statistical Thermodynamics[M]. Cambridge: Cambridge University Press,1939.

本书与Fowler的《统计力学》一样,是一本资料齐全的工具书.

[36] Gibbs J W. The Collected Works of J. Willard Gibbs: I: Thermodynamics, II: Elementary Principles in Statistical Mechanics[M]. New Haven: Yale University Press,1957.

本书在统计力学中的地位,就相当于Lagrange的《分析力学》一书在经典力学中的地位.全书207页共15章.此书是系综理论统计力学的开山鼻祖,然而遗憾的是至今没有中译本.

[37] Haken H. Advanced Synergetics[M]. Berlin: Springer-Varlag,1983.中译本:高等协同学[M].北京:科学出版社,1989.

本书是他的《协同学引论:物理学、化学和生物学中的非平衡相变和自组织》一书的继续.书的主要内容侧重于数学,涉及的物理学问题是激光、流体、等离子体、固体.全书354页共13章和1

个关于“Moser 定理的证明”的附录.

[38] Haken H. Synergetics:An Introduction[M]. Berlin:Springer-Varlag,1976. 中译本:协同学引论:物理学、化学和生物学中的非平衡相变和自组织[M]. 北京:原子能出版社,1984.

本书是“协同学”的第一本著作. 在物理学方面,“协同学”涉及“Brown 运动”、“Fokker-Planck 方程”、“自组织”和激光. 全书 452 页共 13 章.

[39] Kittel C. Thermal Physics[M]. New York:John Wiley & Sons,1969. 中译本:热物理学[M]. 北京:人民教育出版社,1981.

本书 419 页共 23 章. 本书的特点是以量子力学的语言来叙述整个热力学统计力学. 作者 Kittel 还有一本名著《Introduction to Solid State Physics》(有中译本《固体物理导论》).

[40] Kreuzer H J. Nonequilibrium Thermodynamics and Its Statistical Foundations[M]. Clarendon Press,1981.

本书的最显著的特点就是由 Liouville 方程出发来推导 Boltzmann 方程.

[41] Landau L D,Lifshitz E M. Fluid Mechanics[M]. Oxford:Pergamon Press,1975. 中译本:流体力学[M]. 北京:高等教育出版社,1983.

本书是 Landau《理论物理教程》丛书的第 6 卷. “四大名著”之一. 全书 679 页共 17 章;内容包括“黏性流体”(第 2 章)、“湍流”(第 3 章)、“边界层”(第 4 章)、“激波”(第 9 章)、“燃烧的流体动力学”(第 14 章)、“相对论流体动力学”(第 15 章)和“超流体动力学”(第 16 章)等重要章节. 在书的第 12 章“气体的二维流动”中,介绍了著名的“Chaplygin 方程”(一种以速度为自变量的线性方程). Landau 和 Lifshitz 的这本《流体力学》,是理科类《流体力学》教科书中最好的.

[42] Landau L D,Lifshitz E M. Statistical Physics I[M]. Oxford:Butterworth-Heinemann,1980. 中译本:统计物理学[M]. 北京:人民教育出版社,1964.

本书是 Landau《理论物理教程》丛书的第 5 卷. 全书 609 页共 15 章;内容包括“Gibbs 分布”(第 3 章)、“Fermi 分布和 Bose 分布”(第 5 章)、“非理想气体”(第 7 章)、“起伏”(第 12 章)和“第二类相变”(第 14 章)等重要章节. 书中没有关于“Ising 模型”及其精确解的介绍. 由于“Landau 学派”的著述特点是重物理概念、轻数学严格,重应用轻理论,因而一般对《理论物理教程》丛书好评如潮. 然而,Landau 的《统计物理学 I》(包括第 9 卷《统计物理学 II》和第 10 卷《物理动理学》)对“系综”的认识显然有问题:在逴逴三巨册书中,提及“系综”一词的地方仅仅只有《统计物理学 I》中的很不显眼的 2 处(在注解中);这起码说明 Landau 学派“不喜欢”“系综”这个词.

[43] Landau L D,Lifshitz E M. Statistical Physics II[M]. Oxford:Butterworth-Heinemann,1980.

本书是 Landau《理论物理教程》丛书的第 9 卷. 全书 365 页共 9 章;内容包括“正常 Fermi 液体”(第 1 章)、“超流性”(第 3 章)、“超导性”(第 5 章)、“磁性”(第 7 章)、“电磁涨落”(第 8 章)和“流体动力学涨落”(第 9 章)等. 全书没有提到“系综”一词.

[44] Lifshitz E M,Pitaevskii L P. Physical Kinetics[M]. Oxford:Pergamon Press,1981. 中译本:物理动理学[M]. 北京:高等教育出版社,2008.

本书是 Landau《理论物理教程》丛书的第 10 卷. 全书 420 页共 12 章;内容包括“气体动理学理论”(第 1 章)、“等离体”(第 3、4、5 章)、“介电体”(第 7 章)、“量子液体”(第 8 章)、“超导体”(第 11 章)和“相变动理学”(第 12 章)等. 全书没有提到“系综”一词.

[45] Mandl F. Statistical Physics[M]. New York:John Wiley & Sons Ltd.,1977. 中译本:统

计物理学[M].北京:人民教育出版社,1981.

本书446页共12章.本书内容是"平衡态统计力学",叙述到Bose统计和Fermi统计.

[46] Maxwell J C. Theory of Heat[M]. Oxford University Press, 1871(11th ed. Rayleigh, 1894).

本书是热力学方面的经典作品,23年间就出版了11版.

[47] Mayer J E, Mayer M G. Statistical Mechanics[M]. 2nd ed. New York: Wiley, 1946. 中译本:统计力学[M].北京:高等教育出版社,1957.

本书一本意义深远的教科书.全书520页共16章9附录;内容包括"有内部自由度的理想气体"(第6章)、"晶状固体"(第11章)、"van der Waals方程"(第12章)、"非理想气体"(第13章)和"简并的气体"(第16章)等.在此书中,有不少具有历史意义的重要工作,例如第13章中的"集团展开方法"以及关于统计力学中一些复杂的重要积分的计算.

[48] McCoy B M, Tai Tsun Wu(吴大峻). The Two-Dimensional Ising Model[M]. Cambridge: Harvard University Press, 1973.

本书是讲述"二维Ising模型"的一本最详细、最权威的书.全书418页共16章.近代统计力学教科书中有关"二维Ising模型"的资料皆取材于此书.

[49] Morandi G, Napoli F, Ercolessi E. Statistical Mechanics[M]. Singapore: World Scientific, 2001.

本书648页共10章4附录.本书雏形是Morandi在1992年在意大利Triest"国际理论物理中心"(ICTP)的讲演稿,其特点是介绍了近代统计力学的最新进展,包括"相变和临界现象".但本书有些数学符号很特别,比较偏数学化.

[50] Nelson E. Dynamical Theory of Brownian Motion[M]. Princeton: Princeton University Press, 1967.

本书是一本将"Brown运动"的"Lagevin方程"或"Fokker-Planck方程"与量子力学"Schrödinger方程"统一起来一同研究(第14、15、16章)的好书;全书114页16章.作者Nelson是数学家;此书偏重数学方面;已经有俄文译本.

[51] Nicolis G. Prigogine I. Self-Organization in Nonequilibrium Systems[M]. New York: John Wiley and Sons, 1977. 中译本:非平衡系统的自组织[M].北京:科学出版社,1986.

本书是讨论"自组织"问题的专著."自组织"的物理学方面涉及热力学和统计力学以及流体动力学,其中包括"Brown运动"、"Fokker-Planck方程"等.全书593页共5部分18章5附录;内容有第1部分"热力学基础",第2部分"自组织的数学方面:决定论的方法"、第3部分"随机方法"、第4部分"化学和生物学系统中的控制机制"和第5部分"进化和群体动力学".

[52] Pauli W. Pauli Lectures on Physics 3: Thermodynamics and Kinetics[M]. Cambridge: MIT Press, 1973. 中译本:泡利物理学讲义3:热力学和气体分子运动论[M].北京:人民教育出版社,1981.

本书是其《泡利物理学讲义》的第3卷.全书125页共5章;内容分别是第1章"基本概念和热力学第一定律"、第2章"热力学第二定律"、第3章"平衡"、第4章"Nernst热定理"和第5章"气体分子运动论".

[53] Pauli W. Pauli Lectures on Physics 4: Statistical Mechanics[M]. Cambridge: MIT Press, 1973. 中译本:泡利物理学讲义4:统计力学[M].北京:人民教育出版社,1982.

本书是其《泡利物理学讲义》的第4卷.全书121页共4章;内容有属于"气体运动论"的第1

章"碰撞数假说",第2章"一般统计力学",属于"非平衡态统计力学"的第3章"Brown运动"和专门研究"黑体"和"固体"的第4章"量子统计".书中没有关于"Ising模型"及其精确解的介绍.在书的"前言"中,出版者说:"Pauli介绍物理学的方式一点也不过时…… Pauli讲义说明怎样才能够清晰地并用优美的数学形式把物理概念表达清楚,而不致被形式化的专门技巧所掩盖."

[54] Pathria R K. Statistical Mechanics[M]. 2nd ed. Singapore: Elsevier Pte Ltd., 1996. 第1版中译本:统计力学[M].北京:高等教育出版社,1985.

本书是一本久负盛名的好书,在理论物理教科书中与Goldstein的《经典力学》、Jackson的《经典电动力学》和Shiff的《量子力学》齐名.全书第1版726页共13章8附录;内容涉及"相变和临界现象",但没有详解"二维Ising模型".本书基本上全书都应用"系综理论".书末有大量详细的参考文献目录.

[55] Planck M. Thermodynamics[M]. Dover: Dover Pub Inc., 1926.

本书是热力学早期的经典作品.全书292页共4章.

[56] Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes[M]. Illinois: Charles C Thomas Publisher, 1955. 中译本:不可逆过程热力学导论[M].北京:科学出版社,1960.

本书是一部早期关于"不可逆过程热力学"的著作.在此书中也没有看到"非平衡态热力学的基本方程组就是流体动力学的基本方程组"这一点.从中同样可以看出整个理论的发展和演变过程.全书90页共6章和1个关于"非线性问题"的附录.

[57] Prigogine I. Non-Equilibrium Statistical Mechanics[M]. New York: InterScience Publishers, 1962. 中译本:非平衡态统计力学[M].上海:上海科学技术出版社,1984.

本书是一部名著.全书291页共14章4附录.书中首次将Liouville方程提升到整个统计力学(包括"平衡态"的和"非平衡态"的)的"统帅方程"的地位.书中讨论了"Brown运动"(第3章)和"统计流体动力学"(第10章)等课题,并大量使用量子力学的语言.书末有大量详细的参考文献目录.作者Prigogine是"耗散结构理论"的创始人.

[58] Reichl L E. A Modern Course in Statistical Physics[M]. Austin: University of Texas Press, 1980. 中译本:统计物理现代教程[M].北京:北京大学出版社,1983.

本书是统计力学教科书中的名著.全书823页共17章4附录;内容比较新颖,其中包括"相变和临界现象"、"Fokker-Planck方程"、"耗散结构"等,而且书中有近一半内容涉及流体动力学(当然是从物理学方面涉及).

[59] Risken H. The Fokker-Planck Equaton: Methods of Solution and Applications[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

本书是研究"Fokker-Planck方程"问题的最好最权威的参考书.全书454页共12章;书中详细推导了由"Fokker-Planck方程"演变为Schrödinger方程的全过程.黄祖洽先生和丁鄂江先生的《输运理论》一书中的有关讨论就取材于此书.本书还研究了"Brown运动"(第11章).

[60] Schrödinger E. Statistical Thermodynamics[M]. Cambridge, Cambridge University Press, 1952. 中译本:统计热力学[M].北京:科学出版社,1964.

本书是一部具有重要历史意义的著作.全书85页共9章;内容包括"最可几分布法"(第2章)、"Nernst定理的讨论"(第3章)、"涨落"(第5章)、"平均值法"(第6章)、"n质点问题"(第7章)和"辐射问题"等.在此书中,主要介绍的是Maxwell-Boltzmann统计和Darwin-Fowler统计,而对"Ising模型"及其精确解没有提及.众所周知,Schrödinger是一个多才多艺的科学家;因而在

本书中,“警句”和“语录”不少.

[61] Sears F W, Salinger G L. Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics[M]. 3th ed., New York: Addison-Wesley Pub Co., 1977. 中译本:热力学,分子运动论和统计热力学[M]. 北京:高等教育出版社,1988.

本书 487 页共 13 章. 此书偏重应用,基本上也是一本工具书. 内容仅讲述到 Bose 统计.

[62] ter Haar D. Elements of Statistical Mechanics[M]. New York: Rinehart, 1954. 中译本:统计力学基础[M]. 上海:上海科学技术出版社,1980.

本书是一本很有名的经典统计力学讲义. 全书 464 页共 4 篇 15 章 7 附录;内容包括第 1 篇“独立粒子的统计理论”(即“Boltzmann 统计”和“Darwin-Fowler 统计”)、第 2 篇“系综理论”等. 本书条理清晰,结构紧凑,而且有许多历史掌故. 书内有大量详细的参考文献目录.

[63] ter Haar D. Elements of Thermostatistics[M]. New York: Holt, Rinehart & Winston, 1954, 1966.

本书他的早期作品,其中关于统计力学方面的内容已经重新写入《统计力学基础》一书. 全书 316 页.

[64] Tolman R C. Statistical Mechanics[M]. Oxford, 1938.

本书是一本以数学见长的统计力学经典. 可惜论及的问题缺乏近代性和新颖性.

[65] Uhlenbeck G E, Ford G W. Lectures in Statistical Mechanics[M]. Providence: American Mathematical Society, 1963.

本书可能是 Uhlenbeck 的唯一一本统计力学教科书. 全书 181 页. 由于 Uhlenbeck 是吴大猷先生和王明贞、王承书两位女士的老师,因而其书更值得一读.

[66] Zubarev D N. Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics[M]. Moscow: Science, 1971 (in Russian). 中译本:非平衡统计热力学[M]. 北京:高等教育出版社,1982.

本书在前苏联是一部名著. 全书 502 页共 4 章;内容包括“经典体系的平衡统计热力学”(第 1 章)、“量子体系的平衡统计热力学”(第 2 章)、“力学微扰所引起的不可逆过程”(第 3 章)和“非平衡统计算符”(第 4 章). 书中数学理论比较多.

[67] Zemansky M W, Dittman R H. Heat and Thermodynamics[M]. New York: McGraw-Hill International Book Company, 1981. 中译本:热学和热力学:北京:科学出版社,1987.

本书基本上是一本内容较全的工具书.

[68] 沈惠川. Liouville 方程的八类精确解[J]. 物理学报,2000,49(2):201-209.

[69] 沈惠川. 分析热力学的应用:平衡态热力学中温度的相对论变换[J]. 物理学报,2005,54(6):2482-2488.

[70] 沈惠川. Vlasov 方程的精确解[J]. 数学物理学报,1996,16(1):40-47.

[71] 沈惠川. 平衡态热力学的 Hamiltonian 形式:由 Gibbs 变分原理推导热力学正则方程[J]. 力学学报,2002,34(增刊):234-238.

[72] 沈惠川. 平衡态热力学的 Hamiltonian 形式:由 Gibbs 变分原理到分析热力学[J]. 北京理工大学学报,2003,23(6):671-675.

[73] 沈惠川. 分析力学方法在平衡态热力学中的应用:分析热力学[J]. 力学季刊,2003,24(4):462-472.

[74] Shen HuiChuan(沈惠川). The theory of functions of a complex variable under Dirac-

Pauli representation and its application in fluid dynamics (I) [J]. Applied Mathematics and Mechanics, 1986, 7(4): 391-411.

[75] Shen HuiChuan. Exact solution of Navier-Stokes equations: The theory of functions of a complex variable under Dirac-Pauli representation and its application in fluid dynamics(II)[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 1986, 7(6): 557-562.

[76] Shen HuiChuan. Chaplygin equation in three-dimensional non-constant isentropic flow: The theory of functions of a complex variable under Dirac-Pauli representation and its application in fluid dynamics(III)[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 1986, 7(8): 755-766.

[77] Shen HuiChuan. Solutions of magnetodynamics equations: The theory of functions of a complex variable under Dirac-Pauli representation and its application in fluid dynamics(IV)[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 1986, 7(9): 857-868.

[78] Shen HuiChuan. Exact solution of the Boltzmann equation[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 1987, 8(5): 433-446.

本文是作者关于研究"Boltzmann 方程"解法的首篇论文;尽管比较稚嫩甚至有考虑不周乃至欠妥之处,但仍有参考价值.



人 名 索 引

[General Information]
书名=统计力学
作者=
页数=
出版社=
出版日期=
SS号=12816617
DX号=000007671094
url=http://www.wenxueleia.cn/DrsPath.do?kid=63646A6368686369313237383230353 2&username=hzsfxy&spagenum=51&pages=50&fid=13496612&a=c61f96e08665336bb00457224 93b6b2c&btime=2012-12-24&etime=2013-01-13&template=bookdsr1&firstdrs=http%3A%2F%2Fbook.duxiu.com%2FbookDetail.jsp%3FdxNumber%3D000007671094%26d%3D32BE0DF63F1210D6EB2AF22729054F0B